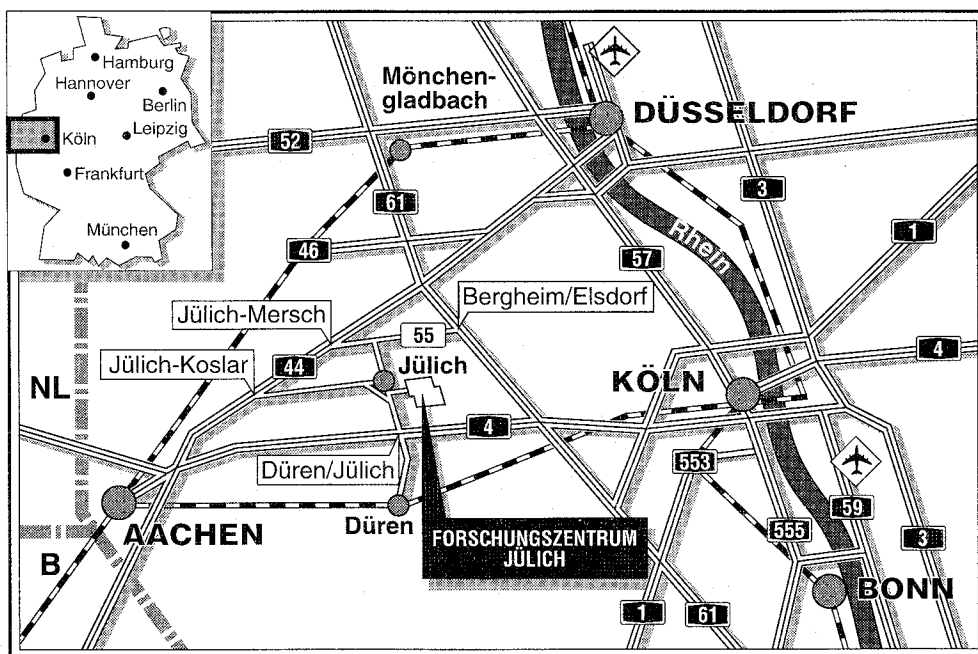


*Institut für Sicherheitsforschung
und Reaktortechnik*

**Berechnung des Spaltprodukttransportes
in SiC-beschichteten Brennelementen
für Hochtemperaturreaktoren**

Hubert Ley



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3039

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-3039

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Berechnung des Spaltprodukttransportes in SiC-beschichteten Brennelementen für Hochtemperaturreaktoren

Hubert Ley

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Beschäftigung als Doktorand am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik der Forschungszentrum Jülich GmbH.

Ich möchte besonders Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Schulten für die Stellung des Themas, seine Betreuung sowie seine Hilfe im Verlauf der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Kugeler und Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Bonka danke ich für die Übernahme der Korreferate und das Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. G. Hofman möchte ich für die hilfreiche Beratung bei der Fertigstellung meiner Arbeit während meiner Tätigkeit am Argonne National Laboratory danken.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei den Kollegen Herrn Dr. rer. nat. W. Scherer, Herrn Dr.-Ing. V. Dannert, Herrn Dr.-Ing. L. Kranz und Herrn Dr.-Ing. U. Mattke für die wertvolle Zusammenarbeit und die vielen Stunden fruchtbarer Diskussionen bedanken.

Bedanken möchte ich mich schließlich auch bei allen Kollegen und Mitarbeitern im ISR sowie im ANL für die anregenden Diskussionen und Ratschläge.

Computation of the Fission Product Transport in SiC Coated Fuel Elements for High Temperature Reactors

by
Hubert Ley

ABSTRACT

A new development in graphite fuel elements for high temperature reactors is the application of a silicon carbide coating. This coating protects the fuel elements from corrosion during hypothetical water and air exposure in the reactor core. The fission product transport in these improved fuel elements shows a different behaviour than that in conventional graphite fuel elements. An analysis of the fission product behaviour is the subject of this work.

The fission product release mechanism depends mainly on the porosity in the silicon carbide coating. Inside the graphite matrix of the fuel element the transport can be described with a two- or threedimensional diffusion model. The necessary diffusion parameters are well known and validated by many experiments. The major part of this work deals with the development of a threedimensional diffusion code for cartesian, cylindrical and spherical geometry. Since there exist no experimental data for the chemical interaction of fission products and graphite, the build in feature of activity coefficients can not yet be used.

The results of the present diffusion calculations show, that the fission product release behaviour is essentially proportional to the time and to the radius of the pores.

Berechnung des Spaltprodukt-
transportes in SiC-beschichteten
Brennelementen für
Hochtemperaturreaktoren

von
Hubert Ley

KURZFASSUNG

Eine neue Entwicklung bei der Herstellung von graphitischen Brennelementen für Hochtemperaturreaktoren ist die Beschichtung mit Siliziumkarbid, welches in erster Linie die Korrosion bei hypothetischen Luft- und Wassereinbruchstörfällen verhindern soll. Diese Arbeit behandelt den Einfluß der Siliziumkarbidbeschichtung auf den Spaltprodukttransport im Brennelement unter den veränderten Randbedingungen.

Der Freisetzungsmechanismus hängt im wesentlichen von der Porosität der Siliziumkarbidbeschichtung ab. Im graphitischen Matrixmaterial kann der Transport durch eine effektive mehrdimensionale Diffusion beschrieben werden, deren Parameter aus Experimenten wohlbekannt sind. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit ist die Ableitung eines mehrdimensionalen Diffusionsrechenmodells für kartesische, zylindrische und polare Geometrie. Eine Berücksichtigung chemischer Lösungseffekte durch Aktivitätskoeffizienten ist dabei möglich; die dazu notwendigen experimentellen Daten sind aber nicht vorhanden.

Mit Hilfe der Diffusionsrechnungen wird gezeigt, daß die Diffusion durch Poren in der Siliziumkarbidbeschichtung bei Normalbetriebs- und Störfalltemperaturen im wesentlichen linear mit der Zeit und dem Porenradius verläuft.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | HTR-Brennelemente | 3 |
| 2.1 | Allgemeine Eigenschaften des HTR-Brennelements | 3 |
| 2.2 | Allgemeine Eigenschaften der Coated Particles | 5 |
| 2.3 | Besonderheiten beim beschichteten HTR-Brennelement | 6 |
| 3 | Das Diffusionsmodell | 9 |
| 3.1 | Diffusiver Spaltprodukttransport | 9 |
| 3.2 | Ableitung der Diffusionsgleichung | 10 |
| 4 | Die Aktivitätskoeffizienten | 15 |
| 4.1 | Stoffstrombilanzen und Phasengleichgewichte an den Grenzen | 15 |
| 4.2 | Der Übergang zu diskreten Differenzen | 17 |
| 4.3 | Stoffströme an den Grenzen bei kartesischer Geometrie | 18 |
| 4.4 | Stoffströme an den Grenzen bei zylindrischer Geometrie | 20 |
| 4.5 | Stoffströme an den Grenzen bei polarer Geometrie | 22 |
| 4.6 | Diskussion der ermittelten Terme für die Stoffströme | 24 |
| 5 | Die Diffusionskoeffizienten | 25 |
| 5.1 | Berechnung der Diffusionskoeffizienten | 25 |
| 5.2 | Ableitung der Diffusionskoeffizienten an den Grenzen | 26 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 6 | Die Diskretisierung der Bilanzgleichungen | 35 |
| 6.1 | Die Diskretisierung für kartesische Geometrie | 37 |
| 6.1.1 | Normale Diffusion | 40 |
| 6.1.2 | Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten | 42 |
| 6.2 | Diskussion der vorgestellten Diskretisierung | 44 |
| 6.3 | Die Diskretisierung für zylindrische Geometrie | 46 |
| 6.3.1 | Normale Diffusion | 47 |
| 6.3.2 | Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten | 51 |
| 6.4 | Die Diskretisierung für polare Geometrie | 56 |
| 6.4.1 | Normale Diffusion | 57 |
| 6.4.2 | Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten | 62 |
| 7 | Numerische Umsetzung | 69 |
| 7.1 | Übertragung der Differenzengleichung auf ein Rechengebiet | 69 |
| 7.1.1 | Die Transportfaktoren im kartesischen Rechengebiet | 69 |
| 7.1.2 | Die Aufstellung des Gleichungssystems | 71 |
| 7.1.3 | Die Transportfaktoren im zylindrischen Rechengebiet | 72 |
| 7.1.4 | Die Transportfaktoren im polaren Rechengebiet | 73 |
| 7.2 | Numerische Lösung des Gleichungssystems | 74 |
| 7.2.1 | Diskussion der verschiedenen Lösungsverfahren | 74 |
| 7.2.2 | Vereinfachung der Schreibweise | 75 |
| 7.2.3 | Das iterative Lösungsverfahren | 77 |
| 7.3 | Einbau von Randbedingungen | 80 |
| 7.3.1 | Quellterme | 80 |
| 7.3.2 | Fixierte Konzentrationen | 80 |
| 7.3.3 | Iterative Kombination von Rechengebieten | 81 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 8 | Berechnung der Spaltproduktfreisetzung | 83 |
| 8.1 | Simulation von Poren in der SiC-Schicht | 83 |
| 8.2 | Modellbildung und Diskussion der Vereinfachungen | 83 |
| 8.3 | Auswertung der Rechnungen | 86 |
| 9 | Eine analytische Näherungslösung | 95 |
| 10 | Reale Brennelemente | 107 |
| 10.1 | Übertragung der Ergebnisse auf andere Spaltprodukte | 107 |
| 10.2 | Reale Porengeometrie | 108 |
| 10.3 | Korrosiver Spaltprodukttransport | 108 |
| 10.4 | Spaltproduktaufbau im Brennelement | 109 |
| 10.5 | Vergleich mit der Diffusion von Wasserstoff in Kupfer | 109 |
| 10.6 | Fehlchargen | 110 |
| 11 | Zusammenfassung | 113 |
| A | Abbildungsverzeichnis | 115 |
| B | Tabellenverzeichnis | 118 |
| C | Verzeichnis der Variablen | 119 |
| D | Verzeichnis der Indizes | 122 |
| E | Bibliographie | 124 |

1 Einleitung

In den Hochtemperaturreaktoren deutscher Bauart werden ausschließlich kugelförmige Brennelemente aus Graphit mit einem Durchmesser von 60 mm verwendet. Jedes dieser Brennelemente enthält 10000 bis 50000 Coated Particles, die den Brennstoff in oxidischer (oder im Experiment auch in keramischer) Form enthalten, einen Durchmesser von einem halben Millimeter haben und mit Hilfe mehrerer Beschichtungen die im Reaktorbetrieb erzeugten Spaltprodukte einschließen. Die wirksamste Beschichtung besteht aus Siliziumkarbid, welches insbesondere bei hohen Temperaturen bis etwa 1600°C hervorragende Rückhalteeigenschaften aufweist.

Das Thema dieser Arbeit ist die theoretische Untersuchung von Siliziumkarbidbeschichtungen für Brennelemente hinsichtlich der Spaltproduktrückhalteeigenschaften. Solche Beschichtungen werden nicht wegen der Spaltproduktrückhaltung aufgebracht, sondern wegen der hervorragenden Korrosionsbeständigkeit des keramischen Werkstoffes gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff bei hohen Temperaturen. Bei hypothetischen Störfällen könnte eine solche Siliziumkarbidbeschichtung der Brennelemente eine zusätzliche effektive Barriere gegen eine Spaltproduktfreisetzung darstellen. Die hervorragenden Sorptionseigenschaften der normalen graphitischen Brennelementoberfläche¹ gehen allerdings aufgrund der veränderten Randbedingungen verloren, so daß eine ausführliche theoretische Abschätzung der möglichen Rückhalteeigenschaften einer Siliziumkarbidbeschichtung erforderlich wird.

Die Korrosion beschichteter Brennelemente bei Wasser- oder Lufteinbruch in den Reaktor soll in dieser Arbeit nicht weiter behandelt werden. Bei genügend kleiner Porengröße in der Beschichtung wird mit dem ausgetragenen Kohlenstoff nur ein extrem kleiner Bruchteil der im Brennelement enthaltenen Spaltprodukte entweichen, so daß

¹/5/ Lutz Kranz, *Spaltprodukttransport im Hochtemperaturreaktor: Theorie, programmtechnische Umsetzung und Überprüfung an Experimenten*, Jül-2463, März 1991, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen

dieser Freisetzungspfad nicht weiter verfolgt werden muß². Wichtig ist hierbei, daß die Rückhaltung der Spaltprodukte praktisch ausschließlich von der Siliziumkarbidbeschichtung der Coated Particles bewirkt wird, und daß die Rückhaltung durch die Brennelementbeschichtung nur ein zusätzlicher Effekt ist, der die Primärkreiskontamination weiter senken kann. Dieser Effekt könnte für den Einsatz einer Heliumturbine im Primärkreislauf des Reaktors von entscheidender Bedeutung sein³, da die natürliche Kontamination des Graphites mit Uran sowie die geringfügige Spaltproduktfreisetzung aus den Coated Particles im Normalbetrieb die Instandhaltung einer Turbine erschwert oder gar unmöglich macht⁴.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der mathematischen Formulierung der Spaltprodukttransportphänomene sowie deren numerischer Umsetzung in diskretisierte Gleichungen zur Verwendung in Rechenprogrammen. Da die Daten für die Beschichtungsmaterialien nur in einem sehr begrenzten Umfang zur Verfügung stehen, können mit dem erstellten Rechenprogramm nur grob abgeschätzte Freisetzungs- und Umverteilungswerte für einige wenige Spaltproduktisotope ermittelt werden. Da die Beschichtung mit Siliziumkarbid Inhomogenitäten und Poren aufweist, und andererseits durch eine intakte Siliziumkarbidschicht praktisch keine Freisetzung von Spaltprodukten zu erwarten ist, wurde ein mehrdimensionales Diffusionsmodell zugrundegelegt. Eine Sorption von Spaltprodukten auf der Siliziumkarbidoberfläche findet nicht statt, so daß das bei graphitischen Brennelementen übliche Sorptionsmodell nicht angewendet werden kann. Der Transport von Spaltprodukten in den verschiedenen Materialien des Brennelementes wird durch chemische Potentiale mitbestimmt⁵, welche in dem abgeleiteten Rechenmodell ebenfalls berücksichtigt sind. Da die Datenbasis für dieses Phänomen allerdings nicht ausreichend ist, wurde von einer Anwendung in den durchgeführten Rechnungen abgesehen.

²Einerseits ist die Menge des ausgetragenen Kohlenstoffes sehr gering, zum anderen wird ausschließlich das Matrixgraphit korridiert, welches nur geringfügig kontaminiert ist, z.B. durch die natürliche Verunreinigung mit Uran und den dadurch im Betrieb erzeugten Spaltprodukten. Im Einzelfall kann die Kontamination etwas höher sein, da bei extrem hohen Temperaturen (bei etwa 1600°C) einzelne Coated Particles versagen. Da jedoch typischerweise je Brennelement nur etwa ein Coated Particle versagt, trägt auch dessen Spaltproduktanteil am ausgetragenen Volumen nur geringfügig zur Freisetzung aus dem Brennelement bei.

³Da die Diffusions- und Sorptionsparameter für die Beschichtung des Brennelementes weitgehend unbekannt sind, sind momentan keine verlässlichen Aussagen über die Freisetzung im Normalbetrieb möglich. Eine ausführliche Untersuchung der Freisetzung aus beschichteten Brennelementen im Normalbetrieb sollte zu einem späteren Zeitpunkt in Verbindung mit Experimenten für die Diffusionskoeffizienten in der SiC-Beschichtung durchgeführt werden.

⁴/10/ **Ulrich Horst Mattke**, *Berechnung der Spaltproduktverteilung in Core und Primärkreislauf eines Hochtemperaturreaktors im Normalbetrieb*, Jül-2515, August 1991, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen

⁵/3/ **Volker Dannert**, *Thermodynamische Mechanismen der Spaltproduktrückhaltung in kerntechnischen Anlagen am Beispiel des HTR*, Jül-2596, März 1992, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen

2 Charakteristische Eigenschaften des beschichteten HTR-Brennelements

2.1 Allgemeine Eigenschaften des HTR-Brennelements

Die Brennelemente für Hochtemperaturreaktoren bestehen aus Graphitkugeln von 60 mm Durchmesser, die den Brennstoff in Form kleiner beschichteter Partikel enthalten. Ein typisches Brennelement enthält etwa 10000 bis 50000 solcher Coated Particles. Die Beschichtung dieser Coated Particles bildet die eigentliche Barriere für die im Betrieb entstehenden Spaltprodukte, da sie eine außerordentliche mechanische Festigkeit aufweist ("Druckbehälter" für Spaltgase) und gleichzeitig den diffusiven Transport von Spaltprodukten verhindert. Auf Einzelheiten soll im Kapitel 2.2 eingegangen werden.

Aufgrund der Korrosionsbeständigkeit bei hypothetischen Wasser- und Lufteinbruchstörfällen wurden in letzter Zeit Verfahren entwickelt, die eine Beschichtung des gesamten Brennelementes mit Siliziumkarbid erlauben. Eine solche Beschichtung weist eine Dicke von etwa 0.5 mm auf und enthält typischerweise etwa 10% freies Silizium. Auf die besonderen Eigenschaften eines beschichteten Brennelementes soll in Kapitel 2.3 näher eingegangen werden.

Das unbeschichtete Brennelement besteht aus zwei Zonen, einer inneren, die die Coated Particles enthält und einen Durchmesser von 50 mm hat, und einer äußeren, die aus dem gleichen graphitischen Material besteht und eine Dicke von 5 mm aufweist. Die Mischung aus Graphit und Coated Particles für die innere Zone wird zusammen mit einem Bindermaterial in einer Gummimatrizie gepreßt und dann mit dem gleichen Verfahren mit der brennstofffreien Graphitschicht umgeben. Danach erfolgt ein Glühen des Brennelementrohrlings, um die nicht graphitischen Anteile an Kohlenstoff im Brennelement zu graphitieren. Da dieser Glühvorgang aufgrund der im Brennelement enthaltenen Coated Particles bei maximalen Temperaturen von 1600°C durchgeführt wird, weist das Graphit des Brennelementes etwas andere Eigenschaften auf, als das für die

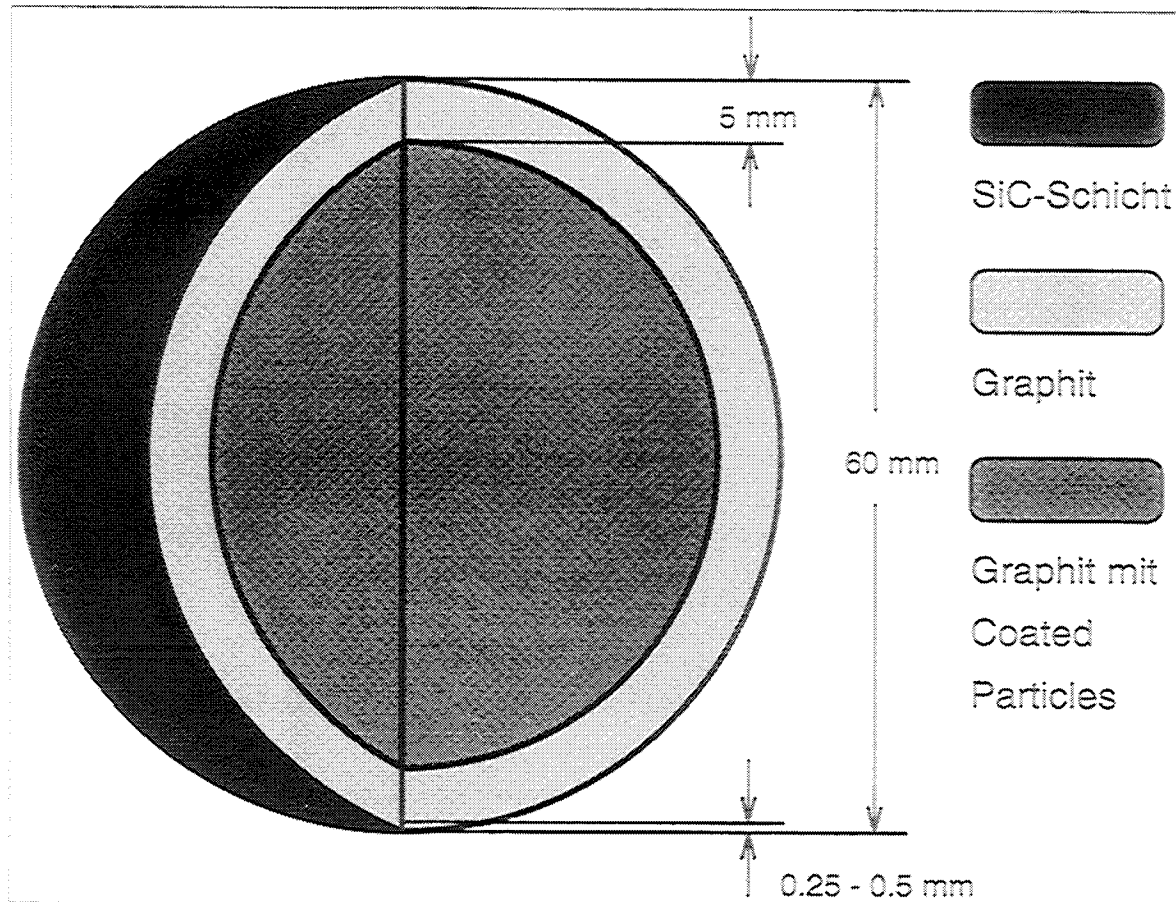


Abbildung 1: Brennelement mit SiC-Beschichtung

Strukturmaterialien im Reaktor verwendete Graphit (Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Graphitsorten liegt in dem größeren Binderanteil im Material für das Brennelement⁶). Die unterschiedlichen Graphitierungsgrade bewirken verhältnismäßig große Unterschiede für das Diffusionsverhalten der Spaltprodukte in Brennelement und Strukturmaterialien⁷. Das Brennelement weist z. B. ein wesentlich stärkeres Absorptionspotential für metallische Spaltprodukte wie Jod und Cäsium auf. Daraus ergibt sich einer der wichtigsten Unterschiede zwischen herkömmlichen und beschichteten Brennelementen: die Beschichtung verhindert die Sorption von Spaltprodukten aus dem Heliumkühlgas in die Brennelementoberfläche. Da das Siliziumkarbid der Brennelementbeschichtung auf der anderen Seite eine extreme Diffusionsbarriere für die Spaltprodukte darstellt, gelangen entsprechend weniger Spaltprodukte in das Kühlgas. Da bisher keine Experimente zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in der Beschichtung durchgeführt wurden, können nur konservative Abschätzungen des

⁶/7/ Kurt Kugeler, Rudolf Schulten, *Hochtemperaturreaktortechnik*, Springer Verlag, 1989, ISBN 3-540-51535-6, ISBN 0-387-51535-6

⁷/11/ Rainer Moormann, Karl Verfondern, *Methodik umfassender probabilistischer Sicherheitsanalysen für zukünftige HTR-Anlagenkonzepte - Ein Statusbericht - Band 3: Spaltproduktfreisetzung*, Jül-Spez-388/Bd. 3, Mai 1987, ISSN 0343-7639

Freisetungsverhaltens durchgeführt werden. Diese sollten in der Zukunft durch Experimente und weitere theoretische Analysen verbessert werden.

2.2 Allgemeine Eigenschaften der Coated Particles

Während das Graphit der Brennelemente als Moderator und als Strukturmaterial für äußere Kräfte dient, garantiert die Beschichtung der Coated Particles den sicheren und dauerhaften Einschluß des Brennstoffs und der im Betrieb erzeugten Spaltprodukte. Der Brennstoff ist typischerweise Urandioxid, kann aber auch ein Gemisch aus Uran- und Thoriumdioxid sein⁸ (THTR). Das spezielle Design der Coated Particles erlaubt hohe Abbrände und eine weite Variation der Anreicherung⁹.

Beim BISO Coated Particle wird auf diesen oxidischen Brennstoffkern von etwa 400 μm eine relativ weiche Pufferschicht aus Graphit aufgebracht. Diese hat eine Dicke von etwa 80 μm und dient im wesentlichen der Aufnahme von Spaltgasen und kompensiert die Verformungen des Brennstoffkerns im Betrieb. Der eigentliche Spaltprodukteeinschluß wird durch eine zweite Schicht bewirkt, die aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff besteht, dem Druck der Spaltgase standhält und eine starke Diffusionsbarriere für alle übrigen Spaltprodukte bildet. Nur etwa eines von 10^6 Spaltprodukten kann diese Barriere während der Betriebszeit des Reaktors überwinden, so daß ein extrem zuverlässiger Einschluß der Spaltprodukte gewährleistet ist. Die besondere Sicherheit dieser Brennelemente beruht auf der großen Anzahl der jeweils für sich eingeschlossenen Spaltstoffteilmengen, die zusätzlich keinen äußeren Kräften ausgesetzt sind.

Eine Weiterentwicklung dieses Coated Particle Typs sind die TRISO Particles, welche mit 4 Hüllschichten versehen sind. Der Urandioxidkern dieser Particles hat einen Durchmesser von 500 μm . Die poröse Pufferschicht aus Graphit ist 95 μm dick. Darauf folgt eine pyrolytisch abgeschiedene Kohlenstoffschicht von 40 μm . Der wesentliche Rückhalteeffekt wird durch die Schicht aus Siliziumkarbid mit einer Dicke von 35 μm bewirkt. Eine weitere Pyrokohlenstoffschicht von 40 μm festigt die Struktur und erlaubt eine optimale Einbettung der Coated Particles in die Brennelementmatrix. Die Rückhalteeigenschaften dieser Coated Particles sind besser als die der BISO Particles. Insbesondere läuft die Diffusion der Spaltprodukte bei hohen Temperaturen deutlich langsamer ab, so daß diese Brennelemente auch Temperaturen von 1600 °C problemlos aushalten. Dies ist wichtig für die besonderen Sicherheitseigenschaften des HTR, da bei entsprechender Auslegung diese Temperatur im Reaktorcore selbst bei hypothetischen Störfällen nicht überschritten werden kann.

⁸Der Einsatz von karbidischen Brennstoffen wurde ebenfalls untersucht, aber nie in größerem Maßstab realisiert.

⁹Die Anreicherung liegt typischerweise bei etwa 8% für normale Brennelemente und bei bis zu 93% für die THTR Brennelemente wegen der erforderlichen Brutreaktion von Thorium

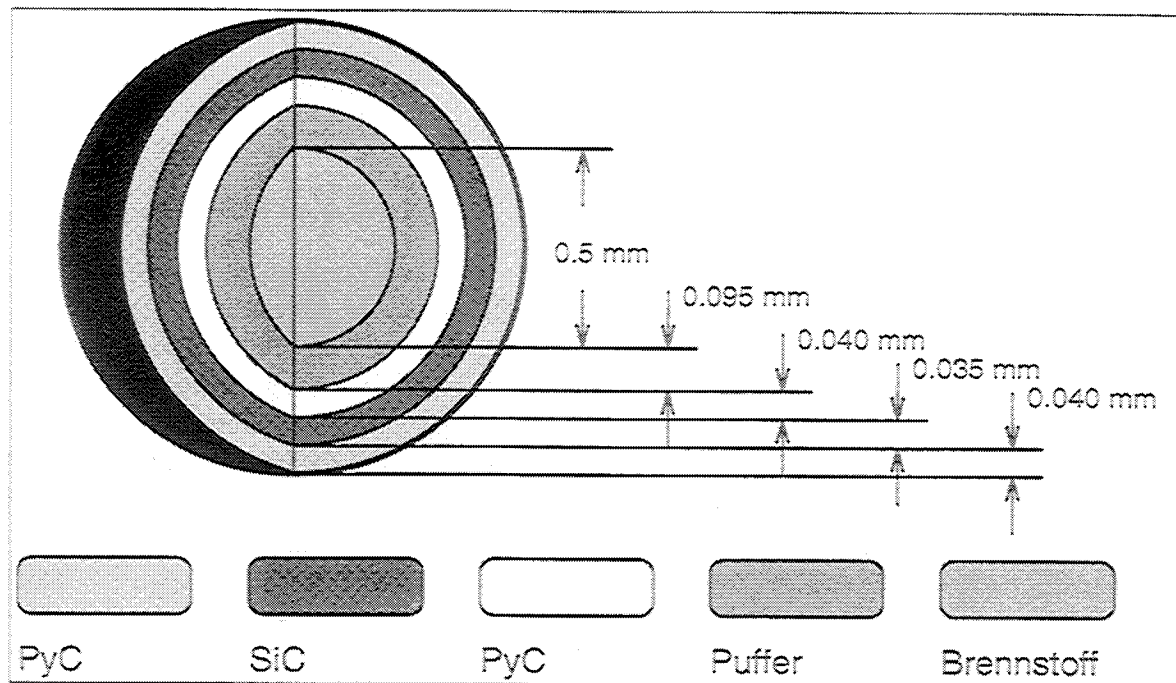


Abbildung 2: TRISO Coated Particle

2.3 Besonderheiten beim beschichteten HTR-Brennelement

Der eigentliche Grund für die Beschichtung der Brennelemente mit Siliziumkarbid ist die Korrosionsbeständigkeit bei hypothetischen Wasser- und Lufteinbruchstörfällen. Die physikalischen Eigenschaften der Beschichtung werden folglich nicht hinsichtlich des Spaltprodukteinschlusses optimiert sondern hinsichtlich der Korrosionseigenschaften. Die Unterschiede zur Siliziumkarbidschicht im Coated Particle sind im wesentlichen:

- Geometrische Unterschiede wie die Beschichtungsdicke sowie das Verhältnis von Schichtdicke zu Krümmungsradius.
- Unterschiede in der chemischen und physikalischen Zusammensetzung. Die Siliziumkarbidbeschichtung des Brennelementes enthält typischerweise etwa 10% freies Silizium und weist höhere Verunreinigungen auf als das Siliziumkarbid für die Beschichtung der Coated Particles.
- Im Gegensatz zu der Beschichtung der Coated Particles kann die SiC-Schicht auf dem Brennelement Poren und Risse aufweisen. Die Herstellungsmethode für die Brennelementbeschichtung wird jedoch immer mehr verfeinert, so daß die Porosität der Beschichtung immer geringer wird.

Zur Zeit sind die Diffusionseigenschaften der Spaltprodukte in der SiC-Beschichtung des Brennelementes noch unklar. Messungen der Diffusionskoeffizienten sind nicht

geplant, so daß nur die Diffusionskoeffizienten der SiC-Schicht aus den Coated Particles zur Verfügung stehen. Diese sind (aufgrund der oben genannten Unterschiede) sicherlich nicht äquivalent, stellen aber die beste zur Zeit mögliche Näherung für die Materialeigenschaften dar. Aufgrund der fehlenden experimentellen Daten sollten alle betroffenen Aussagen dieser Arbeit mit Vorbehalt betrachtet werden. Da jedoch die Diffusion der Spaltprodukte im Graphit der Brennelemente den größten Anteil am Spaltprodukttransport ausmacht, können die wesentlichen Aussagen über die Freisetzung unabhängig von der Diffusion in der SiC-Schicht getroffen werden¹⁰.

¹⁰Es gilt als sicher, daß die Diffusionskoeffizienten in der SiC-Beschichtung des Brennelementes sehr viel kleiner sind als im Graphit, wenn auch größer als im SiC der Coated Particles. Da die Diffusion der Spaltprodukte im Graphit sehr viel schneller abläuft als im SiC, wirken sich geometrische Effekte auf den Spaltprodukttransport sehr viel stärker aus als erwartet.

3 Das Diffusionsmodell

3.1 Diffusiver Spaltprodukttransport

Die für den Spaltprodukttransport relevanten Bauelemente von Reaktoren lassen sich mit einem verhältnismäßig geringen mathematischen Aufwand durch kartesische, zylindrische und polare (sphärische) Koordinatennetze modellieren. In den folgenden Kapiteln soll gezeigt werden, wie die Differentialgleichungen (also die zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge) in diskrete Differenzengleichungen überführt werden können. Diese Überführung erfordert viele Annahmen über die Beschaffenheit der Rechengebiete, so daß auf eine ausführliche Diskussion der Randbedingungen und Vereinfachungen nicht verzichtet werden kann. Insbesondere ergeben sich wichtige Unterschiede (und mögliche Fehlerquellen) aus den Diskretisierungen für die drei verschiedenen vorgeführten Geometrien.

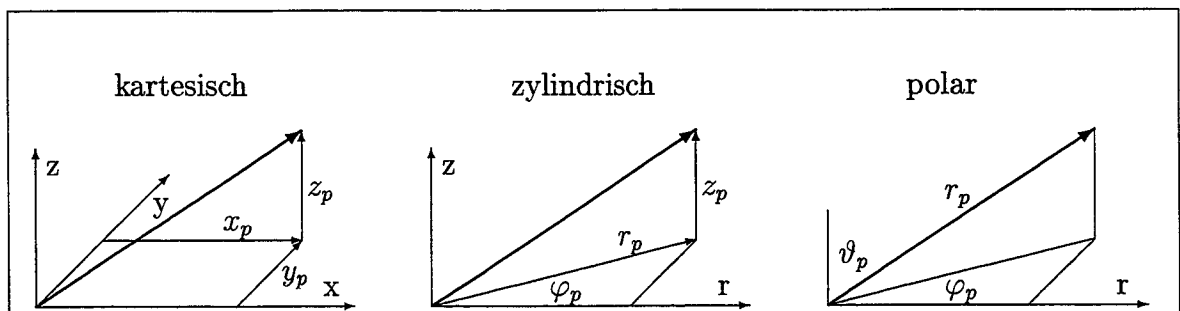


Abbildung 3: Definition der Koordinatensysteme

Die Grundlage des Modells ist die Diffusionsgleichung, die durch Ansätze für extrem geringe Konzentrationen (Löslichkeit, chemische Potentiale) ergänzt wird. Sie beschreibt die Transportvorgänge sehr allgemein und kann Inhomogenitäten, unterschiedliche Werkstoffe und kompliziertere Geometrien nicht berücksichtigen. Analytische

Lösungen stellen deshalb keine Alternative für die Berechnung der Vorgänge in komplizierten Strukturen dar und es muß eine numerische Berechnung der Transportvorgänge durchgeführt werden. Dies erfordert die Umwandlung der Differentialgleichung in algebraische Gleichungssysteme, die Näherungslösungen für kleine Volumenzellen erlauben und durch die Kombination und den Abgleich der Ergebnisse (z.B. der Konzentrationen) mannigfaltige zusätzliche Parameter und Ansätze erlauben. Diese zusätzlichen Ansätze (z.B. Spaltproduktquellen, chemische Potentiale, Sorption an Oberflächen) sowie die durch die Diskretisierung hervorgerufenen prinzipiellen Rechenfehler sind einer mathematischen Fehleranalyse praktisch nicht mehr zugänglich, so daß eine Diskussion möglicher Fehlerquellen bei jedem Diskretisierungsschritt unumgänglich wird. Der vorgestellte Weg zur Diskretisierung wird deshalb ausführlich für die unterschiedlichen Geometrien diskutiert und berücksichtigt viele Erfahrungen mit anderen oder ähnlichen Lösungsvorschlägen.

In der Abbildung 3 sind die verwendeten Koordinatensysteme dargestellt. Für das kartesische Koordinatensystem werden die Variablen (x, y, z) , für das zylindrische (r, φ, z) und für das polare (r, φ, ϑ) als Koordinaten verwendet.

3.2 Ableitung der Diffusionsgleichung

Die Ableitung der Diffusionsgleichung ist trivial und soll hier kurz am Beispiel des kartesischen Koordinatensystems demonstriert werden, um die Variablen und Einflußgrößen zu definieren. In einem infinitesimalen Kontrollvolumen dV sei die Konzentration der Spaltprodukte C . Die zeitliche Änderung dieser Konzentration wird durch die folgenden Mechanismen bewirkt:

- Übergang der Spaltprodukte über die Grenzen des Kontrollvolumens $(\sum_i d\dot{Q}_i)^{11}$.
- Verlust von Spaltprodukten durch den radioaktiven Zerfall und die damit verbundene Umsetzung in ein anderes Isotop $(-\lambda \cdot C \cdot dV)^{12}$.
- Verschiedene Quellen, die in einem einzigen Term zusammengefaßt werden $(\dot{Q}''' \cdot dV)^{13}$.
 - Radioaktiver Zerfall von Vorläufernukliden aus den radioaktiven Zerfallsreihen.
 - Direkt erzeugte Isotope aus der Kernspaltung.

¹¹ \dot{Q} Stoffstrom $[s^{-1}]$

¹² C Konzentration $[m^{-3}]$
 λ Zerfallskonstante $[s^{-1}]$
 dV Kontrollvolumen $[m^3]$

¹³ \dot{Q}''' Quellterm $[s^{-1}m^{-3}]$. Die Kennzeichnung $'''$ wird bei volumenbezogenen Größen verwendet.

- Austauschtermen zwischen getrennt gerechneten Systemen:
 - * Ankopplung von Feststoffen an die Gasphase über Sorption.
 - * Nichtlinearitäten in den diskretisierten Gleichungssystemen.
 - * Übergang zwischen ein- und mehrdimensionalen Bereichen der Diskretisierung.
 - * Übergang zwischen getrennt diskretisierten Rechengebieten (Coated Particles im Brennelement etc.).
- Alle anderen Spaltproduktquellen (Recoil etc.).

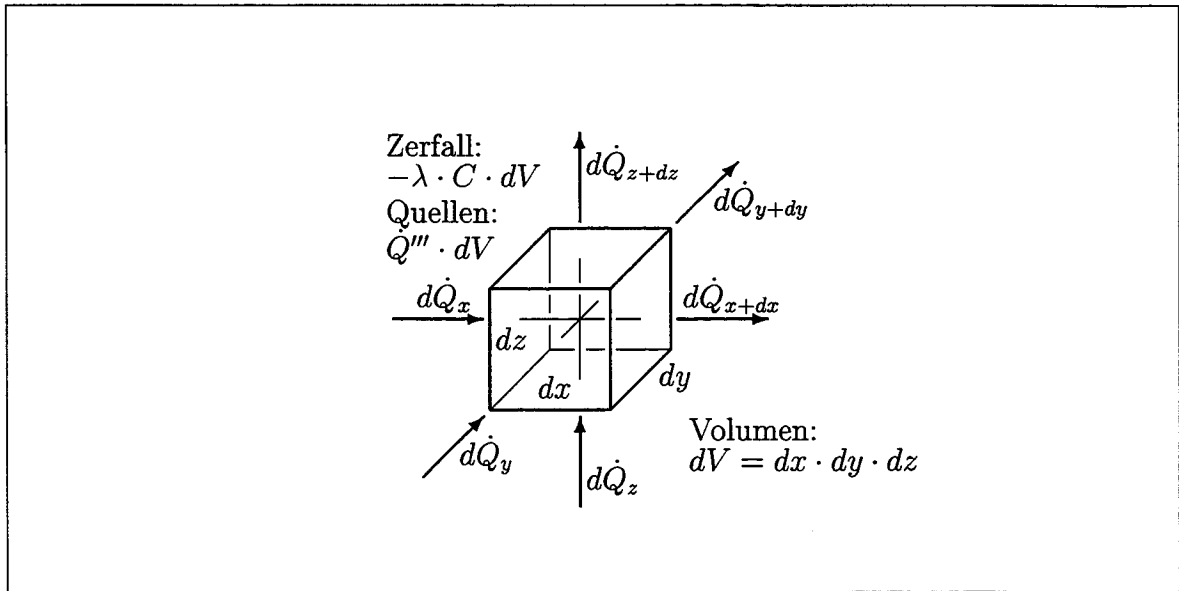


Abbildung 4: Bilanz der Stoffströme an einer Volumenzelle im kartesischen Koordinatensystem

Die Bilanzierung führt mit dem Volumen $dV = dx \cdot dy \cdot dz$ auf

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV = d\dot{Q}_x - d\dot{Q}_{x+dx} + d\dot{Q}_y - d\dot{Q}_{y+dy} + d\dot{Q}_z - d\dot{Q}_{z+dz} - \lambda \cdot C \cdot dV + \dot{Q}''' \cdot dV$$

Der Fick'sche Diffusionsansatz beschreibt eine Proportionalität¹⁴ zwischen Konzentrationsgefälle und flächenbezogenem Spaltproduktstrom¹⁵.

$$\begin{aligned} \dot{Q}_x'' &= \frac{d\dot{Q}_x}{dA_x} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \\ \dot{Q}_y'' &= \frac{d\dot{Q}_y}{dA_y} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \\ \dot{Q}_z'' &= \frac{d\dot{Q}_z}{dA_z} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned}$$

¹⁴ D Diffusionskoeffizient [$m^2 s^{-1}$]

¹⁵ \dot{Q}'' Stoffstrom [$s^{-1} m^{-2}$]. Die Kennzeichnung " wird bei flächenbezogenen Größen verwendet.

Damit gilt für die eintretenden Stoffströme:

$$\begin{aligned} d\dot{Q}_x &= -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dy \cdot dz \\ d\dot{Q}_y &= -D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \cdot dx \cdot dz \\ d\dot{Q}_z &= -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot dx \cdot dy \end{aligned}$$

Die austretenden Stoffströme werden durch eine nach dem ersten Glied abgebrochene Taylorreihenentwicklung beschrieben.

$$\begin{aligned} d\dot{Q}_{x+dx} &= d\dot{Q}_x + \frac{\partial(d\dot{Q}_x)}{\partial x} dx \\ d\dot{Q}_{y+dy} &= d\dot{Q}_y + \frac{\partial(d\dot{Q}_y)}{\partial y} dy \\ d\dot{Q}_{z+dz} &= d\dot{Q}_z + \frac{\partial(d\dot{Q}_z)}{\partial z} dz \end{aligned}$$

Die Bilanzgleichung für ein *kartesisches* Koordinatensystem ist damit

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \lambda \cdot C + \dot{Q}''' \end{aligned}} \quad (1)$$

Die Diffusionsgleichungen für zylindrische und polare Geometrie können analog abgeleitet werden. Eine ausführlichere Diskussion ist für das Verständnis der Zusammenhänge nicht notwendig.

Für ein *zylindrisches* Koordinatensystem gilt die Bilanzgleichung

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \lambda \cdot C + \dot{Q}''' \end{aligned}} \quad (2)$$

und für ein *polares* Koordinatensystem gilt

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \\ &+ \frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) - \lambda \cdot C + \dot{Q}''' \end{aligned}} \quad (3)$$

Diese drei Gleichungen sollen im folgenden unter verschiedenen Randbedingungen diskretisiert werden. Die dazu notwendigen Annahmen und Vereinfachungen werden ausführlich diskutiert. Eine der wesentlichen zusätzlichen Modellvorstellungen stammt von Dannert und betrifft die Berücksichtigung von chemischen Potentialen in unterschiedlichen Materialien, die den Transport der Spaltprodukte über Materialgrenzen hinweg beeinflussen. Der Einbau dieses Effektes in das Transportmodell wird in Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

3 *DAS DIFFUSIONSMODELL*

4 Die Aktivitätskoeffizienten

Die Diskretisierung der im Kapitel 3.2 eingeführten Differentialgleichungen erfordert die Einführung von Aktivitätskoeffizienten zur Beschreibung der chemischen Interaktion zwischen den Spaltprodukten und dem Matrixmaterial. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Entwicklung von Austauschtermen, die bei der Ableitung der algebraischen Gleichungssysteme im weiteren Verlauf dieser Arbeit benötigt werden. Gleichzeitig werden die grundsätzlichen Methoden zur Diskretisierung an einem übersichtlichen Beispiel eingeführt.

Bei der reinen Fick'schen Diffusion wird der Transport der Spaltprodukte ausschließlich durch das Konzentrationsgefälle bewirkt. Da auf einer Werkstoffgrenze allerdings auch die chemischen Potentiale eine Rolle spielen, muß das vorliegende Modell einer einfachen Diffusion (Gl. 1, 2, 3) in diesem Sinne erweitert werden. Die theoretischen Grundlagen für das erweiterte Transportmodell wurden am Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik der KFA Jülich GmbH von Dannert erarbeitet bzw. zusammengetragen. Seine Methode, die chemischen Potentiale in der Transportgleichung zu berücksichtigen, soll hier vorgestellt werden.

Die Grundlagen für das Modell sind Stoffstrombilanzen und Phasengleichgewichte an kleinen Volumenzellen mit unterschiedlichen Materialeigenschaften. Der Fick'sche Diffusionsansatz erlaubt das Aufstellen von Gleichungen für die Stoffströme in den Volumenzellen. Diese Stoffströme sollen später bei der Diskretisierung der Diffusionsgleichung eingesetzt werden.

4.1 Stoffstrombilanzen und Phasengleichgewichte an den Grenzen

Betrachtet man drei nebeneinanderliegende kleine Volumenzellen L , P und R in einem eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem¹⁶, so muß an den Grenzen l und r

¹⁶Die Definition des Indexschemas findet sich im Kapitel 6.1.

wegen der Kontinuität der Stoffstrom von beiden Seiten jeweils gleich sein¹⁷ (Abb. 5).

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{l\ominus}'' &= \dot{Q}_{l\oplus}'' \\ \dot{Q}_{r\ominus}'' &= \dot{Q}_{r\oplus}''\end{aligned}$$

Im Falle der klassischen Diffusion müssen an den Grenzen l und r auch jeweils die

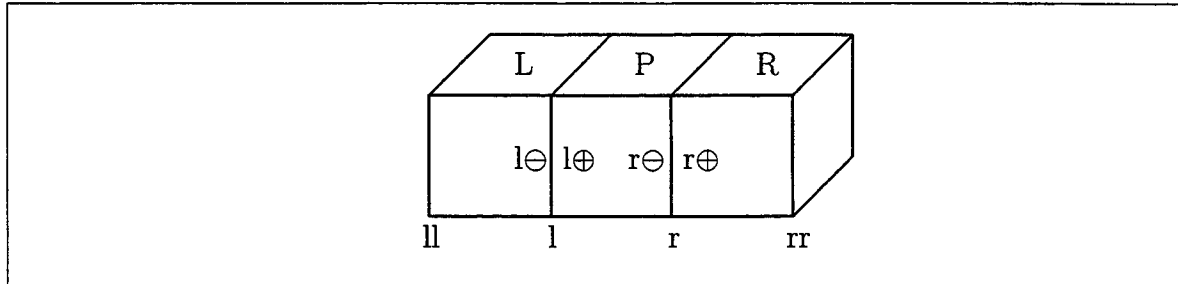


Abbildung 5: Definition der Indizes in x-Richtung im kartesischen Koordinatensystem

Konzentrationen¹⁸ gleich sein. Dies gilt aber nur im Idealfall identischer Materialeigenschaften auf beiden Seiten der Grenzen. Handelt es sich um einen Übergang von einem Material in das andere, so wird ein Phasengleichgewicht angesetzt, bei dem die chemischen Potentiale¹⁹ auf beiden Seiten der Grenze gleich sein müssen.

$$\begin{aligned}\mu_{l\ominus} &= \mu_{l\oplus} \\ \mu_{r\ominus} &= \mu_{r\oplus}\end{aligned}$$

Diese Annahme bedingt, daß sich ein Phasengleichgewicht jederzeit ideal schnell einstellt. Sie ist durchaus zulässig, wenn man die Volumenzellen an den Materialgrenzen nur klein genug hält oder wenn die Materialeigenschaften sich nicht allzu spontan ändern.

Die chemischen Potentiale sind in Lösungen durch die Aktivitätskoeffizienten²⁰ mit den Konzentrationen verknüpft. Die Aktivitätskoeffizienten sind materialspezifisch und hängen von der Temperatur ab.

$$\begin{aligned}\mu_{l\ominus} &= \mu_o + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_L \cdot C_{l\ominus}) \\ \mu_{l\oplus} &= \mu_o + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_P \cdot C_{l\oplus}) \\ \mu_{r\ominus} &= \mu_o + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_P \cdot C_{r\ominus}) \\ \mu_{r\oplus} &= \mu_o + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_R \cdot C_{r\oplus})\end{aligned}$$

¹⁷Die Indizes \ominus und \oplus indizieren Orte mit einem sehr kleinem Abstand von der jeweiligen Grenze nach links und nach rechts.

¹⁸Es handelt sich bei den Volumenzellen zwar bereits um diskrete geometrische Orte, es werden aber noch keine Annahmen über den Konzentrationsverlauf innerhalb der Zellen getroffen (insbesondere ist die Konzentration innerhalb einer Zelle noch als örtlich variabel zu betrachten, wenn auch als einigermaßen glatt, um Ableitungen durch Differenzenbildungen ersetzen zu können).

¹⁹ μ chemisches Potential

²⁰ γ dimensionsloser Aktivitätskoeffizient

Die Temperatur und der Druck an den Übergangsstellen müssen aufgrund des Phasengleichgewichtes ebenfalls jeweils gleich sein, so daß sich eine einfache Beziehung für die Hilfskonzentrationen am Zellenrand ergibt.

$$\begin{aligned}\gamma_L \cdot C_{l\ominus} &= \gamma_P \cdot C_{l\oplus} \\ \gamma_P \cdot C_{r\ominus} &= \gamma_R \cdot C_{r\oplus}\end{aligned}$$

Die Stoffströme werden in den Zellen ausschließlich durch Konzentrationsgradienten verursacht, da der Materialwechsel per Definition auf den Zellengrenzen liegen muß. Dadurch kann der normale Diffusionsansatz in der Zelle verwendet werden. Es ergeben sich die Gleichungen für die vier Stoffströme an den Grenzen.

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{l\ominus}'' &= -D_L \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{l\ominus} \\ \dot{Q}_{l\oplus}'' &= -D_P \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{l\oplus} \\ \dot{Q}_{r\ominus}'' &= -D_P \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{r\ominus} \\ \dot{Q}_{r\oplus}'' &= -D_R \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{r\oplus}\end{aligned}$$

4.2 Der Übergang zu diskreten Differenzen

Die Konzentrationsgradienten an den Grenzen der Volumenzellen werden jetzt durch diskrete Differenzen ersetzt. Dieser Schritt verlangt eine genauere Betrachtung über systematische Ungenauigkeiten innerhalb der Diskretisierung.

Zunächst entstehen Fehler durch die Differenzen zwischen dem realen Konzentrationsprofil und der stückweise konstanten Funktion (Stufenfunktion), die ein Abbild der realen Konzentrationen darstellen soll. Dies ist nicht weiter problematisch, da bei einer beliebig feinen Maschenaufteilung des zu berechnenden Bereiches eine perfekte Annäherung an das reale Profil möglich ist. Da zumeist Erwartungswerte über Gradienten und Transienten vorliegen, kann eine einfache Anpassung des Maschennetzes an das Problem vorweggenommen werden.

Ein weiteres Problem innerhalb der Diskretisierung ist die Erfüllung aller Erhaltungsgleichungen. An dieser Stelle wird ein Verfahren verwendet, bei dem die Bilanzen prinzipiell erfüllt sein müssen, da sie im physikalischen Ansatz für eine einzelne Volumenzelle enthalten sind. Dadurch stimmen grundsätzlich auch die globalen Bilanzen. Durch ein einfaches Nachrechnen der Massenerhaltung kann eine effiziente Kontrolle des Algorithmus durchgeführt werden.

Üblicherweise verwendet man bei der Diskretisierung von Transportgleichungen ein Gitternetz, bei dem in den Volumenzellen die Größen definiert sind, die die *Speicherung* beschreiben. Im Falle der Diffusion ist dies die Konzentration der Spaltprodukte

im Matrixmaterial. An den Rändern der Volumenzellen sind dann die Größen definiert, die den *Transport* beschreiben. Dies sind z.B. die Konzentrationsgradienten und Stoffströme. Der Grund für eine solche Diskretisierung besteht in der einfachen Berechnungsvorschrift für die Bildung von örtlichen ersten Ableitungen. Der Konzentrationsgradient kann z.B. durch die Differenz zweier benachbarter Zellenkonzentrationen (bezogen auf ihren Abstand voneinander) ausgedrückt werden. Dieser Gradient gilt dann für die Mitte zwischen den beiden Zellen, also für die zugehörige Grenze. Die zweiten Ableitungen werden analog gebildet und gelten wieder in der Mitte der Volumenzelle²¹.

Der gerade beschriebene Ansatz für die Gradientenbildung kann für die Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten nicht verwendet werden, da er von einer Stetigkeit der Konzentrationen ausgeht. Sind diese unstetig, wie im Falle der unterschiedlichen Matrixmaterialien, so muß die Bildung der ersten Ableitungen modifiziert werden. Dies soll in den folgenden Kapiteln für kartesische, zylindrische und polare Koordinatensysteme durchgeführt werden.

4.3 Stoffströme an den Grenzen bei kartesischer Geometrie

a) Stoffströme in x-Richtung

Die Konzentrationsgradienten können im Falle eines kartesischen Koordinatensystems in folgender Form diskretisiert werden (Abb. 5):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{l\ominus} &= \frac{C_{l\ominus} - C_L}{\frac{1}{2} \cdot (x_l - x_{ll})} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{l\oplus} &= \frac{C_P - C_{l\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (x_r - x_l)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{r\ominus} &= \frac{C_{r\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (x_r - x_l)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{r\oplus} &= \frac{C_R - C_{r\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (x_{rr} - x_r)} \end{aligned}$$

Dazu werden wieder die Hilfskonzentrationen auf den Rändern der Volumenzelle P verwendet. Die ermittelten Gradienten sind strenggenommen nicht an den Orten l und r gültig, sondern nur in einem Abstand davon (innerhalb der jeweiligen Zelle). Bei der Wahl genügend kleiner Volumenzellen ist die gemachte Annahme unproblematisch und führt auf die erforderliche Anzahl an Gleichungen zur Lösung des Gleichungssystems.

²¹Dies erweist sich bei genauer Betrachtung der Diffusionsgleichung als ausgesprochen sinnvoll. Näheres dazu in den Kapiteln über die Diskretisierungen für unterschiedliche Koordinatensysteme (6.1, 6.3, 6.4).

Die Stoffströme auf den Grenzen l und r ergeben sich damit zu

$$\dot{Q}_l'' = -\frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} \quad (4)$$

$$\dot{Q}_r'' = -\frac{2 \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \quad (5)$$

b) Stoffströme in y- und z-Richtung

Der Übergang auf ein dreidimensionales kartesisches Koordinatensystem erfolgt durch eine analoge Ableitung der Stoffströme in den beiden anderen Raumrichtungen.

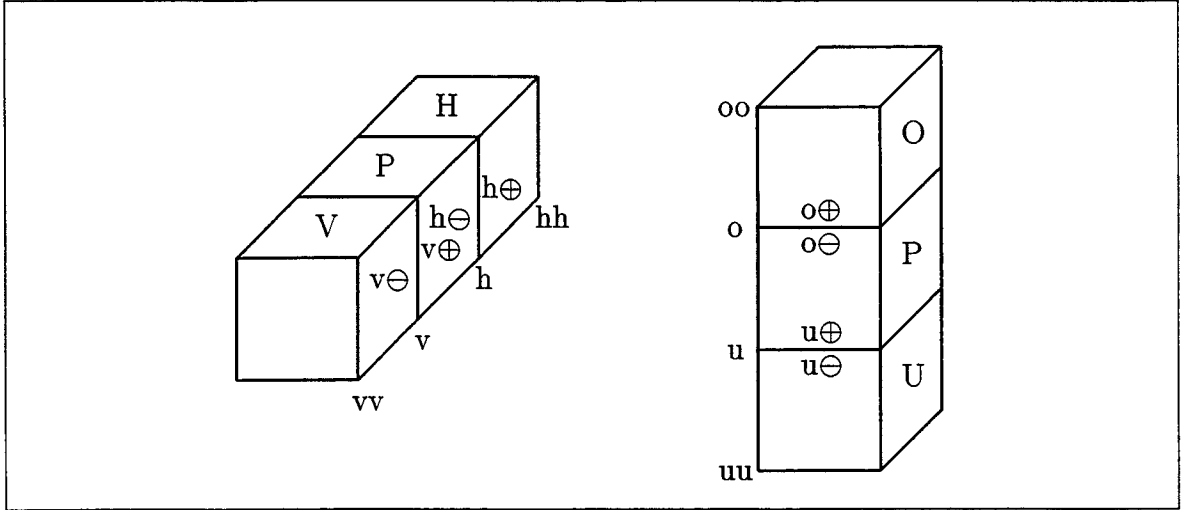


Abbildung 6: Definition der Indizes in y- und z-Richtung im kartesischen Koordinatensystem

$$\dot{Q}_v'' = -\frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_V \cdot \gamma_V)}{\frac{\gamma_P \cdot (y_h - y_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (y_v - y_{vv})}{D_V}} \quad (6)$$

$$\dot{Q}_h'' = -\frac{2 \cdot (C_H \cdot \gamma_H - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_H \cdot (y_{hh} - y_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (y_h - y_v)}{D_P}} \quad (7)$$

$$\dot{Q}_u'' = -\frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_U \cdot \gamma_U)}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} \quad (8)$$

$$\dot{Q}_o'' = -\frac{2 \cdot (C_O \cdot \gamma_O - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} \quad (9)$$

4.4 Stoffströme an den Grenzen bei zylindrischer Geometrie

a) Stoffströme in z-Richtung

Bei Verwendung eines zylindrischen Koordinatensystems können die Gradienten in z-Richtung analog zu denen im kartesischen Koordinatensystem angesetzt werden.

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{u\ominus} &= \frac{C_{u\ominus} - C_U}{\frac{1}{2} \cdot (z_u - z_{uu})} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{u\oplus} &= \frac{C_P - C_{u\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (z_o - z_u)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{o\ominus} &= \frac{C_{o\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (z_o - z_u)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{o\oplus} &= \frac{C_O - C_{o\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (z_{oo} - z_o)}\end{aligned}$$

Die Stoffströme auf den Grenzen u und o ergeben sich damit zu

$$\dot{Q}_u'' = - \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_U \cdot \gamma_U)}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} \quad (10)$$

$$\dot{Q}_o'' = - \frac{2 \cdot (C_O \cdot \gamma_O - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} \quad (11)$$

b) Stoffströme in r-Richtung

In radialer Richtung ist ein anderer Ansatz notwendig. Der Konzentrationsgradient wird unter Anwendung der Kettenregel in einen Volumengradienten und die partielle Ableitung der Konzentration nach dem Volumen aufgespalten. Dann wird der Volumengradient durch eine partielle Ableitung nach dem Radius aus dem Zylindervolumen ermittelt. Die partielle Ableitung der Konzentration nach dem Volumen wird durch die Einführung von Konzentrations- und Volumendifferenzen diskretisiert. Auch hier gilt, daß die Gradienten nicht exakt auf der Grenze definiert sind (Vgl. 4.3).

Das Volumen eines Segmentes in Zylindergeometrie ist

$$\begin{aligned}\Delta V_P &= \iiint_{(\Delta V)} dV = \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \\ &= (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \left(\frac{r_r^2 - r_l^2}{2} \right)\end{aligned}$$

Mit der Einführung der Variablen ΔA_r

$$\Delta A_r = \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} d\varphi \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v)$$

können die Gradienten des Volumens in radialer Richtung ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_r &= \Delta A_r \cdot r_r \\ \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_l &= \Delta A_r \cdot r_l\end{aligned}$$

Unter Anwendung der Kettenregel und Einführung der Diskretisierung ergibt sich für die Konzentrationsgradienten

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{l\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{l\ominus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{l\ominus} = \frac{C_{l\ominus} - C_L}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_L} \cdot \Delta A_r \cdot r_l = \frac{4 \cdot r_l \cdot (C_{l\ominus} - C_L)}{(r_l^2 - r_{ll}^2)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{l\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{l\oplus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{l\oplus} = \frac{C_P - C_{l\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_P} \cdot \Delta A_r \cdot r_l = \frac{4 \cdot r_l \cdot (C_P - C_{l\oplus})}{(r_r^2 - r_l^2)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{r\ominus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r\ominus} = \frac{C_{r\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_P} \cdot \Delta A_r \cdot r_r = \frac{4 \cdot r_r \cdot (C_{r\ominus} - C_P)}{(r_r^2 - r_l^2)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{r\oplus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r\oplus} = \frac{C_R - C_{r\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_R} \cdot \Delta A_r \cdot r_r = \frac{4 \cdot r_r \cdot (C_R - C_{r\oplus})}{(r_{rr}^2 - r_r^2)}\end{aligned}$$

so daß die Stoffströme an den Grenzen l und r ermittelt werden können.

$$\dot{Q}_l'' = - \frac{4 \cdot r_l \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_{ll}^2)}{D_L}} \quad (12)$$

$$\dot{Q}_r'' = - \frac{4 \cdot r_r \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (r_{rr}^2 - r_r^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \quad (13)$$

c) Stoffströme in φ -Richtung

In der Winkelrichtung φ sind die Gradienten vom Radius abhängig. Da die Gradienten auf eine Länge bezogen sind, wird die Einführung einer Tangentialkoordinate u notwendig. Diese Tangentialkoordinate kann durch das Produkt von Radius und differentiell Winkel ersetzt werden. Dies erlaubt eine einfache Diskretisierung analog zum kartesischen Koordinatensystem (Vgl. 4.3).

$$\begin{aligned}\left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{v\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{v\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{v\ominus} - C_V}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{v\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{v\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_P - C_{v\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_h - \varphi_v)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{h\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{h\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{h\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_h - \varphi_v)} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{h\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{h\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_H - C_{h\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}\end{aligned}$$

Die Stoffströme auf den Grenzen v und h ergeben sich damit zu

$$\dot{Q}_v'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_V \cdot \gamma_V)}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \quad (14)$$

$$\dot{Q}_h'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_H \cdot \gamma_H - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \quad (15)$$

4.5 Stoffströme an den Grenzen bei polarer Geometrie

a) Stoffströme in r -Richtung

Bei der Ableitung der Stoffströme an den Grenzen für polare Geometrie werden wieder die Hilfsvariablen ΔV_P und ΔA_r verwendet²².

Der Konzentrationsgradient wird wieder unter Anwendung der Kettenregel in einen Volumengradienten und die partielle Ableitung der Konzentration nach dem Volumen aufgespalten. Auch der Volumengradient kann wieder durch eine partielle Ableitung nach dem Radius aus dem Kugelvolumen ermittelt werden und die partielle Ableitung der Konzentration nach dem Volumen wird analog zur radialen Komponente der zylindrischen Geometrie diskretisiert. Wieder gilt, daß die Gradienten nicht exakt auf der Grenze definiert sind (Vgl. 4.3).

Das Volumen eines Segmentes in Kugelgeometrie ist

$$\begin{aligned} \Delta V_P &= \iiint_{(\Delta V)} dV = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \\ &= (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot \left(\frac{r_r^3 - r_l^3}{3} \right) \end{aligned}$$

Mit der Einführung der Variablen ΔA_r

$$\Delta A_r = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta = (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u)$$

können die Gradienten des Volumens in radialer Richtung ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_r &= \Delta A_r \cdot r_r^2 \\ \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_l &= \Delta A_r \cdot r_l^2 \end{aligned}$$

²²Diese Hilfsvariablen sind mit den gleichnamigen Variablen aus dem vorhergehenden Kapitel nicht identisch. Sie müssen für die unterschiedlichen Geometrien jeweils neu definiert werden.

Unter Anwendung der Kettenregel und Einführung der Diskretisierung ergibt sich für die Konzentrationsgradienten

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{l\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{l\ominus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{l\ominus} = \frac{C_{l\ominus} - C_L}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_L} \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2 = \frac{6 \cdot r_l^2 \cdot (C_{l\ominus} - C_L)}{(r_l^3 - r_{ll}^3)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{l\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{l\oplus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{l\oplus} = \frac{C_P - C_{l\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_P} \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2 = \frac{6 \cdot r_l^2 \cdot (C_P - C_{l\oplus})}{(r_r^3 - r_l^3)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{r\ominus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r\ominus} = \frac{C_{r\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_P} \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2 = \frac{6 \cdot r_r^2 \cdot (C_{r\ominus} - C_P)}{(r_r^3 - r_l^3)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{\partial V} \right|_{r\oplus} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r\oplus} = \frac{C_R - C_{r\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot \Delta V_R} \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2 = \frac{6 \cdot r_r^2 \cdot (C_R - C_{r\oplus})}{(r_{rr}^3 - r_r^3)}
 \end{aligned}$$

so daß die Stoffströme an den Grenzen l und r ermittelt werden können.

$$\dot{Q}_l'' = - \frac{6 \cdot r_l^2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_{ll}^3)}{D_L}} \quad (16)$$

$$\dot{Q}_r'' = - \frac{6 \cdot r_r^2 \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (r_{rr}^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \quad (17)$$

b) Stoffströme in φ - und ϑ -Richtung

In den Winkelrichtungen φ und ϑ sind die Gradienten vom Radius abhängig. Da die Gradienten auf eine Länge bezogen sind, werden die Tangentialkoordinaten u und w eingeführt. Diese Tangentialkoordinaten können durch das Produkt von Radius und entsprechendem differentiell Winkel ersetzt werden. Dies erlaubt eine einfache Diskretisierung analog zum zylindrischen Koordinatensystem (Vgl. 4.4).

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{v\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{v\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{v\ominus} - C_V}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{v\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{v\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_P - C_{v\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_h - \varphi_v)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{h\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{h\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{h\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_h - \varphi_v)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial u} \right|_{h\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \varphi} \right|_{h\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_H - C_{h\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial w} \right|_{o\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \vartheta} \right|_{o\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{o\ominus} - C_O}{\frac{1}{2} \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial w} \right|_{o\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \vartheta} \right|_{o\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_P - C_{o\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial w} \right|_{u\ominus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \vartheta} \right|_{u\ominus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_{u\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)} \\
 \left. \frac{\partial C}{\partial w} \right|_{u\oplus} &= \left. \frac{\partial C}{r \cdot \partial \vartheta} \right|_{u\oplus} = \frac{1}{r} \cdot \frac{C_U - C_{u\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}
 \end{aligned}$$

Die Stoffströme auf den Grenzen v , h , o und u ergeben sich damit zu

$$\dot{Q}_v'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_V \cdot \gamma_V)}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \quad (18)$$

$$\dot{Q}_h'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_H \cdot \gamma_H - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \quad (19)$$

$$\dot{Q}_o'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_O \cdot \gamma_O)}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_u - \varphi_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\varphi_o - \varphi_{oo})}{D_O}} \quad (20)$$

$$\dot{Q}_u'' = -\frac{1}{r} \cdot \frac{2 \cdot (C_U \cdot \gamma_U - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_U \cdot (\varphi_{uu} - \varphi_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_u - \varphi_o)}{D_P}} \quad (21)$$

4.6 Diskussion der ermittelten Terme für die Stoffströme

Die ermittelten Stoffströme auf den Grenzen zwischen diskreten Volumenzellen sollen die aus der einfachen Diffusionsgleichung resultierenden Stoffströme im endgültigen diskretisierten Gleichungssystem ersetzen. Das vorgestellte Modell zur Ableitung der Stoffströme bedingt eine prinzipielle Fehlerquelle, die bei genügend feiner Aufteilung der Volumenzellen in der Nähe von Bereichen mit voneinander abweichenden Materialeigenschaften verschwindet. Diese Fehler resultieren aus der Diskretisierung der Gradienten, die nicht exakt auf die Grenzen der diskreten Volumenzellen gelegt werden können. Die Massenerhaltung wird durch den diskutierten Fehler nicht beeinflusst, so daß die globalen Stoffbilanzen immer erfüllt sind. Wie man in den folgenden Kapiteln sehen wird, ist dies eine grundsätzliche Eigenschaft des vorgestellten Rechenmodells.

5 Die Diffusionskoeffizienten

5.1 Berechnung der Diffusionskoeffizienten

Die im Modell verwendeten Diffusionskoeffizienten für verschiedene Spaltprodukte in Partikelkern, Beschichtungsmaterialien, Graphit und Siliziumkarbid werden nach Moormann und Verfondern²³ sowie Dannert²⁴ temperaturabhängig durch eine Arrheniusfunktion beschrieben.

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\frac{-Q}{R \cdot T}}$$

Da zum Teil unterschiedliche Diffusionsprozesse vorliegen und sich gegenseitig überlagern, werden die Diffusionskoeffizienten durch einen Hochtemperatur- und einen Niedrigtemperaturbereich definiert.

$$D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}} \quad (22)$$

Die Aktivierungsenergien Q sowie die Frequenzfaktoren D_0 wurden durch die Auswertung von Bestrahlungs- und Ausheizexperimenten an vollständigen Brennelementen und an einzelnen Coated Particles gewonnen. Die Zusammenstellung der Daten in den Tabellen 1–4 und den Abbildungen 7–14 wurde von Moormann und Verfondern

²³/11/ **Rainer Moormann, Karl Verfondern**, *Methodik umfassender probabilistischer Sicherheitsanalysen für zukünftige HTR-Anlagenkonzepte - Ein Statusbericht - Band 3: Spaltproduktfreisetzung*, Jül-Spez-388/Bd. 3, Mai 1987, ISSN 0343-7639

²⁴/3/ **Volker Dannert**, *Thermodynamische Mechanismen der Spaltproduktückhaltung in kerntechnischen Anlagen am Beispiel des HTR*, Jül-2596, März 1992, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen

durchgeführt. Diese Daten dienen als Grundlage für die durchgeführten Berechnungen. Da keine experimentellen Daten für die Diffusionskoeffizienten im Siliziumkarbid der Brennelementbeschichtung vorliegen, werden die Daten für die Diffusion im Siliziumkarbid der Coated Particles verwendet. Dies ist trotz der erwarteten Unterschiede zulässig, da die Diffusion im Siliziumkarbid der Brennelementbeschichtung keinen nennenswerten Beitrag für die Spaltproduktfreisetzung darstellt.

5.2 Ableitung der Diffusionskoeffizienten an den Grenzen

Im Kapitel 6.1 für die Diskretisierung im kartesischen Koordinatensystem werden für den Fall einer Diffusion ohne Aktivitätskoeffizienten²⁵ Diffusionskoeffizienten in den Austauschtermen benötigt, die nicht in den Volumenzellen sondern auf deren Grenzen definiert sind. Da der Diffusionskoeffizient eine Materialeigenschaft ist, ist er eigentlich nur innerhalb der Volumenzelle definiert, nicht aber auf den Oberflächen, so daß eine sinnvolle geometrische Mittelwertbildung erforderlich wird.

Die Diffusionskoeffizienten liegen innerhalb der Volumenzellen als temperatur- und materialabhängige Daten vor und sind dort wie alle diskreten Größen örtlich konstant. Betrachtet man drei nebeneinanderliegende kleine Volumenzellen L , P und R in einem eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem (Abb. 5), so muß an beiden Seiten der Grenzen l und r jeweils der Stoffstrom gleich sein (Kap. 4.1).

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{l\ominus}'' &= \dot{Q}_{l\oplus}'' \\ \dot{Q}_{r\ominus}'' &= \dot{Q}_{r\oplus}''\end{aligned}$$

Bei der normalen Diffusion müssen an den Grenzen l und r auch die Konzentrationen gleich sein²⁶.

$$\begin{aligned}C_{l\ominus} &= C_{l\oplus} \\ C_{r\ominus} &= C_{r\oplus}\end{aligned}$$

²⁵Im Falle der Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten und auch bei der Ableitung der Gleichungssysteme für die anderen Koordinatensysteme kann der Diffusionskoeffizient von den Aktivitätskoeffizienten nicht mehr isoliert werden. Allerdings läßt er sich wieder ermitteln, indem man die Aktivitätskoeffizienten gleich setzt (also die Lösungseigenschaften vernachlässigt). Näheres dazu in den Kapiteln über die Diskretisierungen in verschiedenen Koordinatensystemen (6.1, 6.3, 6.4).

²⁶Diese Bedingung gilt nur bei Vernachlässigung von Lösungseffekten und weicht von den Bedingungen in Kapitel 4.3 ab.

| Cäsium | $D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}$ | | | |
|---|--|---|---|---|
| Matrixmaterial | $D_0^{(1)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(1)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ | $D_0^{(2)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(2)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| UO ₂ | $5.6 \cdot 10^{-8}$ | 209000 | $5.2 \cdot 10^{-4}$ | 362000 |
| (Th,U)O ₂ | $3.7 \cdot 10^{-9}$ | 199000 | | |
| HTI | $1.8 \cdot 10^{-1}$ | 493000 | | |
| SiC ^(a) | $1.8 \cdot 10^{-11}$ | 176000 | | |
| SiC ^(b) | $6.7 \cdot 10^{-14}$ | 106000 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ | 482000 |
| LTI | $6.3 \cdot 10^{-8}$ | 222000 | | |
| Matrix | $2.0 \cdot 10^{-4}$ | 181000 | | |
| Struktur | $1.7 \cdot 10^{-6}$ | 149000 | | |
| (a) Parameter für Normalbetriebsrechnungen | | | | |
| (b) Parameter für Störfallrechnungen | | | | |
| $R = 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}$; T in [K] | | | | |

Tabelle 1: Effektive Diffusionskoeffizienten für Cäsium

| Strontium | $D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}$ | | | |
|---|--|---|---|---|
| Matrixmaterial | $D_0^{(1)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(1)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ | $D_0^{(2)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(2)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| UO ₂ | $2.2 \cdot 10^{-3}$ | 488000 | | |
| (Th,U)O ₂ ^(a) | $2.3 \cdot 10^{-5}$ | 409000 | | |
| (Th,U)O ₂ ^(b) | $6.6 \cdot 10^{-2}$ | 488000 | | |
| HTI | $2.3 \cdot 10^{-6}$ | 197000 | | |
| SiC ^(a) | $1.2 \cdot 10^{-9}$ | 205000 | | |
| SiC ^(b) | $1.2 \cdot 10^{-9}$ | 205000 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ | 482000 |
| LTI | $2.3 \cdot 10^{-6}$ | 197000 | | |
| Matrix | $9.1 \cdot 10^{-3}$ | 301000 | | |
| Struktur | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | 268000 | | |
| (a) Parameter für Normalbetriebsrechnungen | | | | |
| (b) Parameter für Störfallrechnungen | | | | |
| $R = 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}$; T in [K] | | | | |

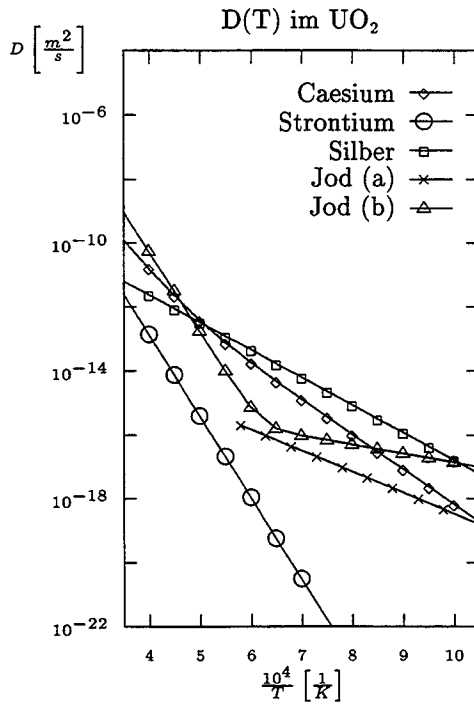
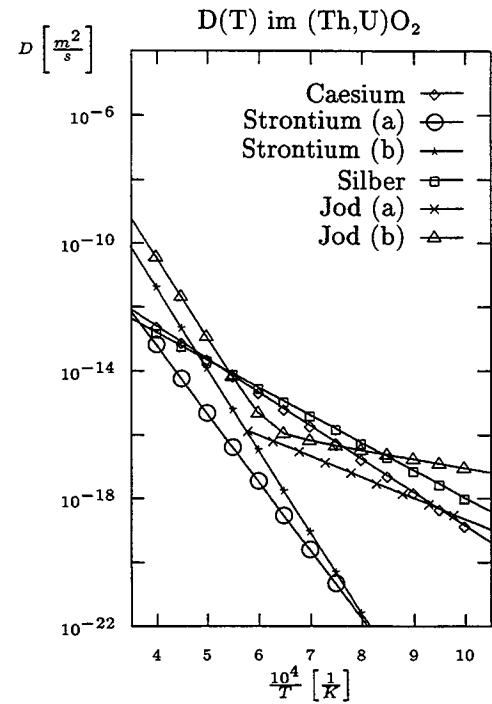
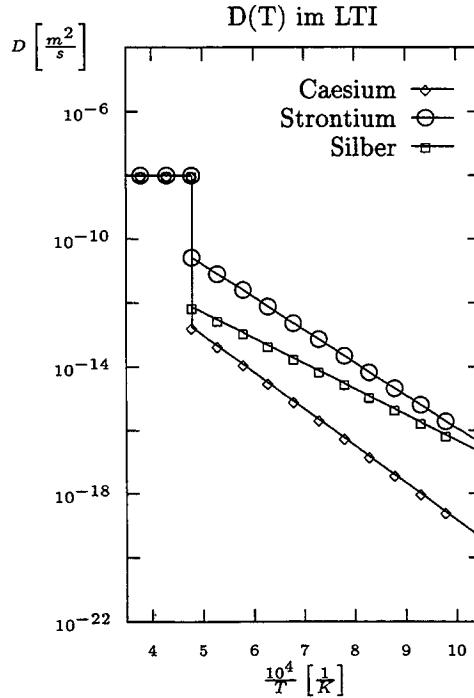
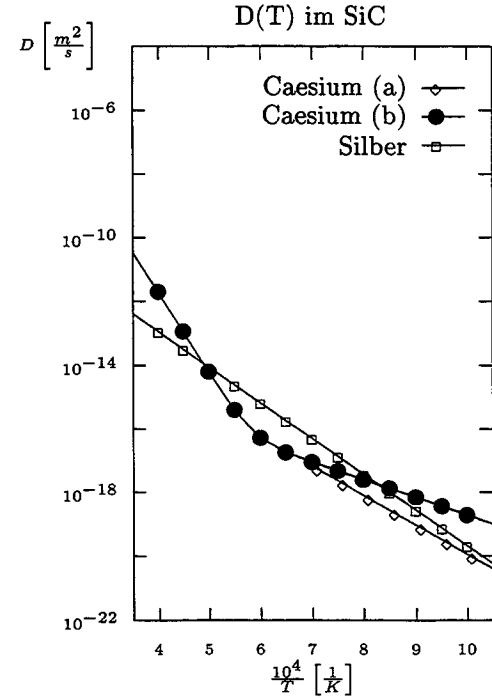
Tabelle 2: Effektive Diffusionskoeffizienten für Strontium

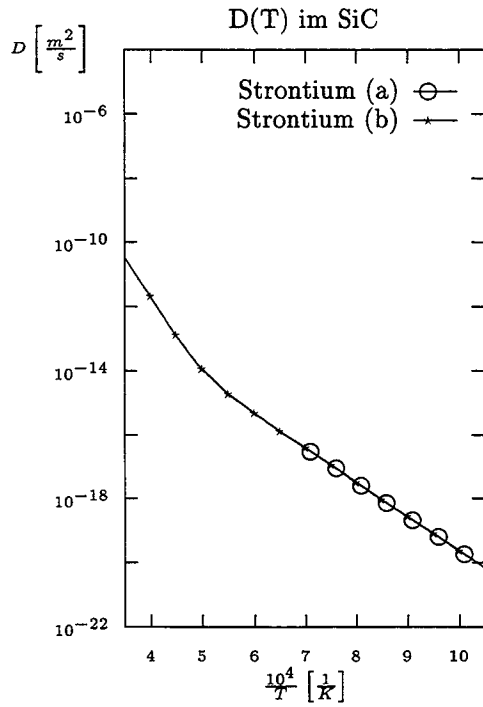
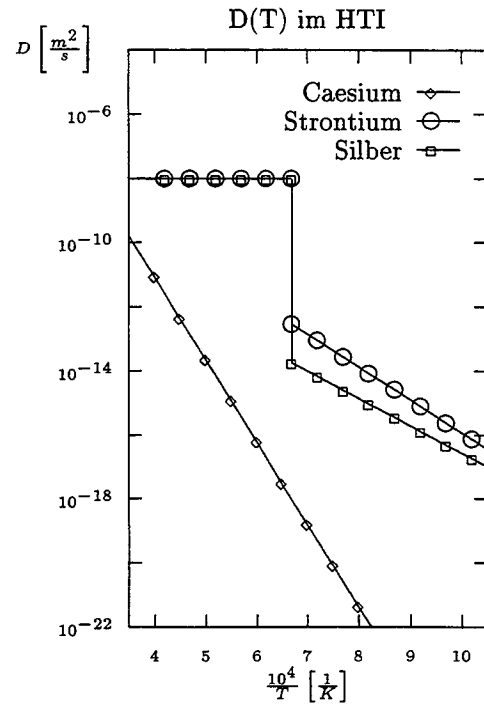
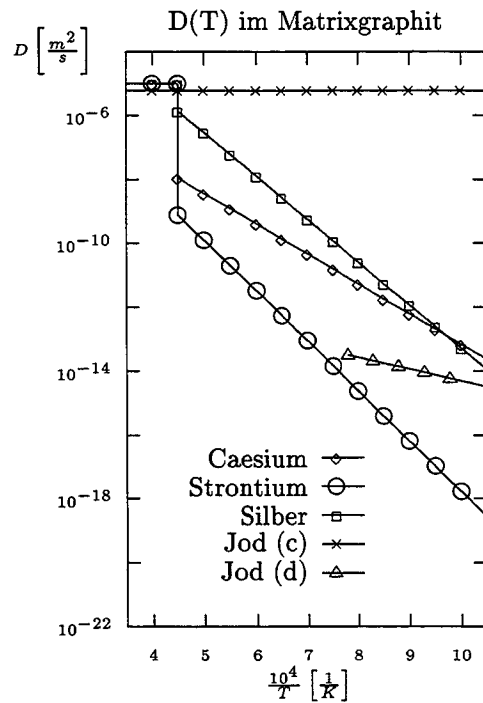
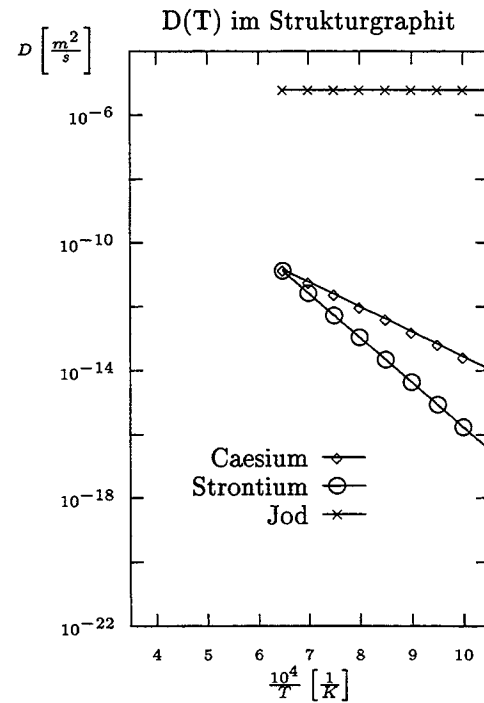
| Silber | $D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}$ | | | |
|---|--|---|---|---|
| Matrixmaterial | $D_0^{(1)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(1)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ | $D_0^{(2)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(2)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| UO ₂ | $6.7 \cdot 10^{-9}$ | 165000 | | |
| (Th,U)O ₂ | $4.5 \cdot 10^{-10}$ | 165000 | | |
| HTI | $1.0 \cdot 10^{-8}$ | 164000 | | |
| SiC | $3.6 \cdot 10^{-9}$ | 215000 | | |
| LTI | $5.3 \cdot 10^{-9}$ | 154000 | | |
| Matrix | 1.6 | 258000 | | |
| $R = 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}; \quad T \text{ in } [K]$ | | | | |

Tabelle 3: Effektive Diffusionskoeffizienten für Silber

| Jod | $D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}$ | | | |
|---|--|---|---|---|
| Matrixmaterial | $D_0^{(1)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(1)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ | $D_0^{(2)}$ $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | $Q^{(2)}$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$ |
| UO ₂ ^(a) | $1.3 \cdot 10^{-12}$ | 126000 | | |
| UO ₂ ^(b) | $8.8 \cdot 10^{-15}$ | 54000 | $6.0 \cdot 10^{-1}$ | 480000 |
| (Th,U)O ₂ ^(a) | $8.7 \cdot 10^{-13}$ | 126000 | | |
| (Th,U)O ₂ ^(b) | $5.9 \cdot 10^{-15}$ | 54000 | $4.0 \cdot 10^{-1}$ | 480000 |
| Matrix ^(c) | $6.0 \cdot 10^{-6}$ | 0 | | |
| Matrix ^(d) | $2.5 \cdot 10^{-11}$ | 71000 | | |
| Struktur | $6.0 \cdot 10^{-6}$ | 0 | | |
| (a) Parameter für Normalbetriebsrechnungen | | | | |
| (b) Parameter für Störfallrechnungen | | | | |
| (c) Parameter für Porendiffusion | | | | |
| (d) Parameter für Graphitkorndiffusion | | | | |
| $R = 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}; \quad T \text{ in } [K]$ | | | | |

Tabelle 4: Effektive Diffusionskoeffizienten für Jod

Abbildung 7: $D(T)$ für Cs, Sr, Ag und I im UO_2 der PartikelAbbildung 8: $D(T)$ für Cs, Sr, Ag und I im $(\text{Th,U})\text{O}_2$ der PartikelAbbildung 9: $D(T)$ für Cs, Sr und Ag im LTI der PartikelAbbildung 10: $D(T)$ für Cs und Ag im SiC der Partikel

Abbildung 11: $D(T)$ für Sr im SiC der PartikelAbbildung 12: $D(T)$ für Cs, Sr und Ag im HTI der PartikelAbbildung 13: $D(T)$ für Cs, Sr, Ag und I im MatrixgraphitAbbildung 14: $D(T)$ für Cs, Sr und I im Strukturgraphit

Innerhalb der Volumenzellen kann der normale Diffusionsansatz mit den bekannten Diffusionskoeffizienten verwendet werden. Es ergeben sich die Gleichungen für die vier Stoffströme an den Grenzen l und r .

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{l\ominus}'' &= -D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l\ominus} \\ \dot{Q}_{l\oplus}'' &= -D_P \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l\oplus} \\ \dot{Q}_{r\ominus}'' &= -D_P \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r\ominus} \\ \dot{Q}_{r\oplus}'' &= -D_R \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r\oplus}\end{aligned}$$

Die Konzentrationsgradienten werden durch Differenzen ersetzt. Dieser Schritt wird in Kapitel 4.3 ausführlich diskutiert.

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l\ominus} &= \frac{C_{l\ominus} - C_L}{\frac{1}{2} \cdot (x_l - x_u)} \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{l\oplus} &= \frac{C_P - C_{l\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (x_r - x_l)} \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r\ominus} &= \frac{C_{r\ominus} - C_P}{\frac{1}{2} \cdot (x_r - x_l)} \\ \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{r\oplus} &= \frac{C_R - C_{r\oplus}}{\frac{1}{2} \cdot (x_{rr} - x_r)}\end{aligned}$$

Eine Auflösung der bisher angegebenen Gleichungen führt auf die Massenströme auf den Grenzen der Volumenzelle P .

$$\begin{aligned}\dot{Q}_l'' &= -\frac{2 \cdot (C_P - C_L)}{\frac{(x_r - x_l)}{D_P} + \frac{(x_l - x_u)}{D_L}} \\ \dot{Q}_r'' &= -\frac{2 \cdot (C_R - C_P)}{\frac{(x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{(x_r - x_l)}{D_P}}\end{aligned}$$

Der Ansatz für die Diffusion an den Grenzen l und r mit einem gemittelten Diffusionskoeffizienten auf diesen Grenzen ist

$$\dot{Q}_l'' = -D_l \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_l = -D_l \cdot \frac{C_P - C_L}{x_P - x_L} \quad (23)$$

$$\dot{Q}_r'' = -D_r \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_r = -D_r \cdot \frac{C_R - C_P}{x_R - x_P} \quad (24)$$

Die darin verwendeten Diffusionskoeffizienten D_l und D_r werden durch Vergleich mit den anderen Termen ermittelt. Dazu ist eine Mittelung der Zellenkoordinaten notwendig. Für das kartesische Koordinatensystem wird folgende Mittelung angesetzt:

$$\begin{aligned} x_L &= \frac{x_{ll} + x_l}{2} \\ x_P &= \frac{x_l + x_r}{2} \\ x_R &= \frac{x_r + x_{rr}}{2} \end{aligned}$$

Damit lassen sich die Stoffströme auch in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_l'' &= -D_l \cdot \frac{2 \cdot (C_P - C_L)}{x_r - x_{ll}} \\ \dot{Q}_r'' &= -D_r \cdot \frac{2 \cdot (C_R - C_P)}{x_{rr} - x_l} \end{aligned}$$

Die jeweiligen Gleichungen für die Stoffströme an der linken und der rechten Seite der Volumenzelle lassen sich jetzt gleichsetzen, wodurch eine Ermittlung der Diffusionskoeffizienten an den Grenzen möglich wird.

Nach dem Auflösen der Gleichungen ergibt sich für die Diffusionskoeffizienten auf den Grenzen folgende Mittelungsvorschrift:

$$\begin{aligned} D_l &= \frac{x_r - x_{ll}}{\frac{x_r - x_l}{D_P} + \frac{x_l - x_{ll}}{D_L}} = \frac{(x_r - x_{ll}) \cdot D_P \cdot D_L}{(x_r - x_l) \cdot D_L + (x_l - x_{ll}) \cdot D_P} \\ D_r &= \frac{x_{rr} - x_l}{\frac{x_{rr} - x_r}{D_R} + \frac{x_r - x_l}{D_P}} = \frac{(x_{rr} - x_l) \cdot D_R \cdot D_P}{(x_{rr} - x_r) \cdot D_P + (x_r - x_l) \cdot D_R} \end{aligned}$$

Für die anderen Raumrichtungen ergeben sich analog

$$\begin{aligned} D_v &= \frac{y_h - y_{vv}}{\frac{y_h - y_v}{D_P} + \frac{y_v - y_{vv}}{D_V}} = \frac{(y_h - y_{vv}) \cdot D_P \cdot D_V}{(y_h - y_v) \cdot D_V + (y_v - y_{vv}) \cdot D_P} \\ D_h &= \frac{y_{hh} - y_v}{\frac{y_{hh} - y_h}{D_H} + \frac{y_h - y_v}{D_P}} = \frac{(y_{hh} - y_v) \cdot D_H \cdot D_P}{(y_{hh} - y_h) \cdot D_P + (y_h - y_v) \cdot D_H} \\ D_u &= \frac{z_o - z_{uu}}{\frac{z_o - z_u}{D_P} + \frac{z_u - z_{uu}}{D_U}} = \frac{(z_o - z_{uu}) \cdot D_P \cdot D_U}{(z_o - z_u) \cdot D_U + (z_u - z_{uu}) \cdot D_P} \\ D_o &= \frac{z_{oo} - z_u}{\frac{z_{oo} - z_o}{D_O} + \frac{z_o - z_u}{D_P}} = \frac{(z_{oo} - z_u) \cdot D_O \cdot D_P}{(z_{oo} - z_o) \cdot D_P + (z_o - z_u) \cdot D_O} \end{aligned}$$

Die vorliegende Mittelungsvorschrift ist sehr einfach, da sie nur von der geometrischen Aufteilung des Rechengebietes abhängt. Einige einfache Überlegungen zeigen, daß sie physikalisch sinnvoll ist. Im Falle eines undurchdringlichen Randes, z.B. der Beschichtung eines Coated Particles oder eines Brennelementes, wird der gemittelte Diffusionskoeffizient praktisch der Diffusionskoeffizient der undurchdringlichen Schicht sein, so daß kein Stoffübergang zwischen den Volumenzellen erfolgt. Falls der Stoffübergang

nicht behindert wird, z.B. auf freien Oberflächen, wird der Stoffübergang auf der Oberfläche durch den Diffusionskoeffizienten im Material bestimmt, was auch der Realität entspricht. Die vorgestellten Mittelungsvorschriften sind also weitaus realistischer in ihren Auswirkungen als eine einfache arithmetische Mittelung der Diffusionskoeffizienten, wie sie z.B. in den Spaltprodukttransportprogrammen SPTRAN²⁷ von Berger-Rossa²⁸ und KUGEL²⁹ von Ley^{30,31} verwendet wird.

²⁷/16/ **SPTRAN**, Programm zur numerischen Berechnung der Spaltproduktumverteilung in Hochtemperaturreaktoren, Rudolf Berger-Rossa, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, KFA Jülich GmbH, 1988

²⁸/1/ **Rudolf Berger-Rossa**, Rückhaltung und Umverteilung von Spaltprodukten im Core und im Primärkreislauf von Hochtemperaturreaktoren bei hypothetischen Störfallereignissen, Jül-2188, März 1988, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen

²⁹/15/ **KUGEL**, Programm zur numerischen Berechnung des Spaltprodukttransports in Kugelbrennelementen für Hochtemperaturreaktoren, Hubert Ley, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, KFA Jülich GmbH, 1989

³⁰/9/ **Hubert Ley**, Simulation des Spaltprodukttransportes in Kugelbrennelementen durch Modifikation des SPTRAN-Rechenprogrammes und Verifikation durch Vergleich mit Ausheizexperimenten nach Schenck, Diplomarbeit, Institut für Reaktortechnik, RWTH Aachen, August 1989

³¹/8/ **Hubert Ley**, Spaltprodukttransport in Kugelbrennelementen für Hochtemperaturreaktoren im Rechenmodell SPTRAN, Studienarbeit, Institut für Reaktortechnik, RWTH Aachen, April 1989

6 Die Diskretisierung der Bilanzgleichungen

Durch die Diskretisierung werden die durch die Differentialgleichungen beschriebenen Zusammenhänge durch algebraische Gleichungssysteme für die Konzentrationen auf den Gitterpunkten eines Rechnernetzes ersetzt³². Der Übergang zu einem solchen System von Berechnungspunkten erfordert eine ganze Reihe von Annahmen, so z. B. über den Verlauf der Konzentrationen in und zwischen den Volumenzellen, über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen innerhalb der Volumenzellen, über Mittelungsvorschriften für geometrische Abmessungen und vieles mehr.

Die Differentialgleichungen (Gl. 1, 2, 3) aus Kapitel 3.2 wurden zwar anhand der Bilanzen für infinitesimal kleine Volumenzellen abgeleitet, beschreiben aber in der dargestellten Form den Transport in beliebigen (eigentlich in unendlich ausgedehnten) stetigen Gebieten. Für die Berechnung in einem realen Raum muß die Differentialgleichung in eine algebraische Relation überführt werden, die die Bilanzen für eine Volumenzelle und ihre Nachbarn repräsentiert. Durch eine Aneinanderreihung solcher algebraischer Relationen kann ein komplexes Gleichungssystem aufgestellt werden, das die physikalischen Aussagen der Differentialgleichung möglichst wenig verfälscht.

Diese beiden Schritte werden unabhängig voneinander durchgeführt. Zunächst wird aus den Differentialgleichungen (Gl. 1, 2, 3) eine algebraische Gleichung für eine Volumenzelle und ihre Nachbarn ermittelt (Gl. 30), die dann aufgrund der geometrischen Aufteilung des Rechengebietes in ein Gleichungssystem (Gl. 38) übergeht.

Die diskretisierte Gleichung (Gl. 30) stellt eine algebraische Relation innerhalb einer Gruppe von benachbarten Gitterpunkten dar. Da sie direkt aus der Differentialgleichung gewonnen wird, enthält sie dieselbe physikalische Information, die allerdings durch die Randbedingungen und verschiedene Annahmen bei der Integration der Differentialgleichung leicht verfälscht ist. Die geringe Anzahl an beteiligten Gitterpunkten

³²Diese Gitterpunkte stellen die Mittelpunkte der diskreten Volumenzellen dar und stehen für den Ort, an dem die volumenbezogenen Größen definiert sind.

in der algebraischen Beziehung kommt durch die Annahme eines gestückelten Konzentrationsprofils zustande. Die Konzentration an einem Gitterpunkt hat nur auf einige wenige benachbarte Konzentrationswerte einen Einfluß. Durch die insgesamt große Zahl an Gitterpunkten wird die physikalisch richtige Lösung für das Konzentrationsprofil im gesamten Rechengebiet stückweise angenähert. Dies folgt aus der Idee, daß bei einer immer feineren Annäherung der Gitterpunkte die Annahmen über den Verlauf der Konzentrationen zwischen ihnen immer unwichtiger werden.

Um jeden Gitterpunkt wird ein Kontrollvolumen gelegt, über das die Differentialgleichung integriert werden kann. Dies ist aufgrund der Annahmen über den stückweisen Verlauf der Konzentration im Kontrollvolumen möglich. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die integrale Bilanz für die Stoffmengen exakt erfüllt ist. Selbst extrem grobe Gitternetze beschreiben die Massenerhaltung exakt³³.

³³/12/ S. V. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, 1980

6.1 Die Diskretisierung für kartesische Geometrie

In diesem Kapitel wird die algebraische Relation zwischen der Konzentration in einer Volumenzelle und den Konzentrationen in den 6 benachbarten Volumenzellen abgeleitet. Dazu muß die Bilanzgleichung (1) über ein Kontrollvolumen ΔV sowie über ein Zeitintervall Δt integriert werden, um die Gleichungen für die Diffusion von Spaltprodukten zwischen den benachbarten Gitterpunkten zu erhalten.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt}_{I_1} = \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_2} \\
 & + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_3} + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_4} \\
 & - \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \lambda \cdot C \cdot dV \cdot dt}_{I_5} + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \dot{Q}''' \cdot dV \cdot dt}_{I_6} \quad (25)
 \end{aligned}$$

Betrachtet wird ein Kontrollvolumen ΔV_P um den Gitterpunkt P , welches an die Kontrollvolumina um die Gitterpunkte L, R, O, U, V und H ³⁴ grenzt. Die Grenzflächen zwischen den Kontrollvolumina werden durch die kleinen Indizes l, r, o, u, v und h beschrieben. Das Zeitintervall Δt beginnt zur Zeit t_a und endet bei t_n ³⁵.

Lösung des 1. Integrals (instationäres Integral)

Zur Lösung des 1. Integrals aus Gleichung (25) müssen einige Annahmen über den Verlauf der geometrie- und zeitabhängigen Größen getroffen werden:

- Im Kontrollvolumen ΔV_P liegt überall dieselbe Konzentration C_P vor. Die partielle Ableitung $\frac{\partial C}{\partial t}$ kann aufgrund dieser Annahme im Kontrollvolumen ΔV_P durch die absolute Ableitung $\frac{dC_P}{dt}$ ersetzt werden. An den Grenzflächen zwischen den Kontrollvolumina existieren dann allerdings Konzentrationssprünge.
- Die zeitliche Änderung der Konzentration $\Delta_t C_P$ im Kontrollvolumen ΔV_P wird durch die beiden Konzentrationen $C_{P,a}$ und $C_{P,n}$ zu den Zeitpunkten t_a und t_n ausgedrückt: $\Delta_t C_P = C_{P,n} - C_{P,a}$.

³⁴ L, l Indizes für Links (x-Achse)
 R, r Indizes für Rechts (x-Achse)
 V, v Indizes für Vorne (y-Achse)
 H, h Indizes für Hinten (y-Achse)
 O, o Indizes für Oben (z-Achse)
 U, u Indizes für Unten (z-Achse)

³⁵ a Index für Alt (t-Achse)
 n Index für Neu (t-Achse)

6.1.1 Normale Diffusion

Die partiellen Ableitungen $(\frac{\partial C}{\partial x})|_{x=x_r}$ und $(\frac{\partial C}{\partial x})|_{x=x_l}$ an den Rändern des Kontrollvolumens werden durch Differenzen der diskreten Konzentrationen ersetzt³⁸. Dies ist möglich, da der reale Konzentrationsverlauf stetig ist³⁹.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{y_v}^{y_h} \left[\left(D_r \cdot \frac{C_R - C_P}{x_R - x_P} \right) - \left(D_l \cdot \frac{C_P - C_L}{x_P - x_L} \right) \right] \cdot dy \cdot dz \cdot dt$$

Die Koordinaten x_R , x_P und x_L werden durch die auf den Grenzen der Kontrollvolumina definierten Koordinaten x_{rr} , x_r , x_l und x_{ll} ersetzt. Dies geschieht durch einfache Mittelung der Koordinatenwerte in x -Richtung.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{y_v}^{y_h} \left[\left(D_r \cdot \frac{2 \cdot (C_R - C_P)}{x_{rr} - x_l} \right) + \left(D_l \cdot \frac{2 \cdot (C_L - C_P)}{x_r - x_{ll}} \right) \right] \cdot dy \cdot dz \cdot dt$$

Da in den Kontrollvolumina jeweils eine örtlich konstante Konzentration vorliegt, ist die Integration in die beiden anderen Raumrichtungen trivial und führt auf die Querschnittsfläche.

$$\Delta A_x = \int_{z_u}^{z_o} \int_{y_v}^{y_h} dy \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v)$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$I_2 = D_r \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_{rr} - x_l} \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt + D_l \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_r - x_{ll}} \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt - \left(D_l \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_r - x_{ll}} + D_r \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_{rr} - x_l} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \cdot dV \cdot dt \\ &= D_r \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_{rr} - x_l} \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t \\ &\quad - \left(D_l \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_r - x_{ll}} + D_r \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_{rr} - x_l} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\ &\quad + D_l \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_r - x_{ll}} \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t \end{aligned}$$

³⁸Die Gleichungen (23) und (24) können hier auch direkt verwendet werden.

³⁹Für einen unstetigen Konzentrationsverlauf, wie er bei Berücksichtigung von Lösungsphänomenen zu erwarten ist, muß ein anderer Ansatz verwendet werden (Vgl. Kap. 6.1.2).

Analog gilt für das 3. Integral

$$\begin{aligned}
 I_3 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) \cdot dV \cdot dt \\
 &= D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_{hh} - y_v} \cdot (\tau \cdot C_{H,a} + (1 - \tau) \cdot C_{H,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad - \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_h - y_{vv}} + D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_{hh} - y_v} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad + D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_h - y_{vv}} \cdot (\tau \cdot C_{V,a} + (1 - \tau) \cdot C_{V,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

und für das 4. Integral

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot dV \cdot dt \\
 &= D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} \cdot (\tau \cdot C_{O,a} + (1 - \tau) \cdot C_{O,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad - \left(D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} + D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad + D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} \cdot (\tau \cdot C_{U,a} + (1 - \tau) \cdot C_{U,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Geometriefaktoren, Transportfaktoren und die Differenzengleichung

Nach der Integration aller Terme kann die Gleichung (25) jetzt als Differenzengleichung angegeben werden. Dazu werden einige Terme zusammengefaßt⁴⁰.

$$\begin{aligned}
 F_r &= \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_{rr} - x_l} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v)}{(x_{rr} - x_l)} \\
 F_l &= \frac{2 \cdot \Delta A_x}{x_r - x_{ll}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v)}{(x_r - x_{ll})} \\
 F_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_{hh} - y_v} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l)}{(y_{hh} - y_v)} \\
 F_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_y}{y_h - y_{vv}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l)}{(y_h - y_{vv})} \\
 F_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v)}{(z_{oo} - z_u)} \\
 F_u &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v)}{(z_o - z_{uu})}
 \end{aligned}$$

⁴⁰ F Geometriefaktor [m]

Die Differenzengleichung für kartesische Geometrie lautet dann

$$\begin{aligned}
 & C_{P,n} \cdot \left[\frac{\Delta V_P}{\Delta t} + (1 - \tau) \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_P + D_l F_l + D_r F_r + D_v F_v + D_h F_h + D_u F_u + D_o F_o \right] \right] \\
 & - C_{L,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_l F_l \right] - C_{R,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_r F_r \right] - C_{V,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_v F_v \right] \\
 & - C_{H,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_h F_h \right] - C_{U,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_u F_u \right] - C_{O,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot D_o F_o \right] \\
 & = C_{P,a} \cdot \left[\frac{\Delta V_P}{\Delta t} - \tau \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_P + D_l F_l + D_r F_r + D_v F_v + D_h F_h + D_u F_u + D_o F_o \right] \right] \\
 & + C_{L,a} \cdot \left[\tau \cdot D_l F_l \right] + C_{R,a} \cdot \left[\tau \cdot D_r F_r \right] + C_{V,a} \cdot \left[\tau \cdot D_v F_v \right] + C_{H,a} \cdot \left[\tau \cdot D_h F_h \right] \\
 & + C_{U,a} \cdot \left[\tau \cdot D_u F_u \right] + C_{O,a} \cdot \left[\tau \cdot D_o F_o \right] + \dot{Q}_P''' \cdot \Delta V_P
 \end{aligned} \tag{28}$$

Die hier verwendeten Diffusionskoeffizienten wurden in Kapitel 5.2 abgeleitet. Sie können mit den Geometriefaktoren kombiniert werden⁴¹.

$$\begin{aligned}
 G_r &= D_r \cdot F_r = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_R \cdot D_P}{(x_{rr} - x_r) \cdot D_P + (x_r - x_l) \cdot D_R} \\
 G_l &= D_l \cdot F_l = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_P \cdot D_L}{(x_r - x_l) \cdot D_L + (x_l - x_{ll}) \cdot D_P} \\
 G_h &= D_h \cdot F_h = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l) \cdot D_H \cdot D_P}{(y_{hh} - y_h) \cdot D_P + (y_h - y_v) \cdot D_H} \\
 G_v &= D_v \cdot F_v = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l) \cdot D_P \cdot D_V}{(y_h - y_v) \cdot D_V + (y_v - y_{vv}) \cdot D_P} \\
 G_o &= D_o \cdot F_o = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_O \cdot D_P}{(z_{oo} - z_o) \cdot D_P + (z_o - z_u) \cdot D_O} \\
 G_u &= D_u \cdot F_u = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_P \cdot D_U}{(z_o - z_u) \cdot D_U + (z_u - z_{uu}) \cdot D_P}
 \end{aligned}$$

6.1.2 Diffusion mit Aktivitätskoeffizienten

Die im vorigen Kapitel vorausgesetzte Stetigkeit der Konzentrationen zwischen benachbarten Volumenzellen gilt bei der Berücksichtigung chemischer Lösungsphänomene nicht mehr. Vielmehr wird in diesem Fall auf die Ableitung der Austauschterme aus Kapitel 4.3 zugegriffen.

⁴¹ G Transportfaktor [$m^3 s^{-1}$]

Die Stoffströme $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x})|_{x=x_r}$ und $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x})|_{x=x_l}$ an den Rändern des Kontrollvolumens sind aus den Gleichungen (4) und (5) bekannt, so daß die Gleichung (27) folgende Form annimmt:

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{y_v}^{y_h} \left[\left(\frac{2 \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \right) - \left(\frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} \right) \right] \cdot dy \cdot dz \cdot dt$$

Die Integration in die beiden anderen Raumrichtungen ist trivial und führt auf die Querschnittsfläche.

$$\Delta A_x = \int_{z_u}^{z_o} \int_{y_v}^{y_h} dy \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v)$$

Auch hier werden die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert.

$$I_2 = \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt + \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt - \left(\frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} + \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Die endgültige Differenzenform ist dann

$$I_2 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \cdot dV \cdot dt = \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t + \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t - \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t - \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t$$

Für das 3. und das 4. Integral können analoge Formen abgeleitet werden.

Transportfaktoren und die Differenzengleichung

Die geometrischen Größen sowie die Aktivitäts- und die Diffusionskoeffizienten werden zu Transportfaktoren zusammengefaßt.

$$\begin{aligned}
 G_r &= \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_R \cdot D_P}{\gamma_R \cdot (x_{rr} - x_r) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (x_r - x_l) \cdot D_R} \\
 G_l &= \frac{2 \cdot \Delta A_x}{\frac{\gamma_P \cdot (x_r - x_l)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (x_l - x_{ll})}{D_L}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_P \cdot D_L}{\gamma_P \cdot (x_r - x_l) \cdot D_L + \gamma_L \cdot (x_l - x_{ll}) \cdot D_P} \\
 G_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_y}{\frac{\gamma_H \cdot (y_{hh} - y_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (y_h - y_v)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l) \cdot D_H \cdot D_P}{\gamma_H \cdot (y_{hh} - y_h) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (y_h - y_v) \cdot D_H} \\
 G_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_y}{\frac{\gamma_P \cdot (y_h - y_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (y_v - y_{vv})}{D_V}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (x_r - x_l) \cdot D_P \cdot D_V}{\gamma_P \cdot (y_h - y_v) \cdot D_V + \gamma_V \cdot (y_v - y_{vv}) \cdot D_P} \\
 G_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_O \cdot D_P}{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (z_o - z_u) \cdot D_O} \\
 G_u &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} = \frac{2 \cdot (x_r - x_l) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_P \cdot D_U}{\gamma_P \cdot (z_o - z_u) \cdot D_U + \gamma_U \cdot (z_u - z_{uu}) \cdot D_P}
 \end{aligned} \tag{29}$$

Nach der Integration aller Terme kann die Gleichung (25) jetzt als Differenzengleichung angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 &C_{P,n} \cdot \left[\frac{\Delta V_P}{\Delta t} + (1 - \tau) \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_P + \gamma_P G_l + \gamma_P G_r + \gamma_P G_v + \gamma_P G_h + \gamma_P G_u + \gamma_P G_o \right] \right] \\
 &\quad - C_{L,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_L G_l \right] - C_{R,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_R G_r \right] - C_{V,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_V G_v \right] \\
 &\quad - C_{H,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_H G_h \right] - C_{U,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_U G_u \right] - C_{O,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_O G_o \right] \\
 &= C_{P,a} \cdot \left[\frac{\Delta V_P}{\Delta t} - \tau \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_P + \gamma_P G_l + \gamma_P G_r + \gamma_P G_v + \gamma_P G_h + \gamma_P G_u + \gamma_P G_o \right] \right] \\
 &\quad + C_{L,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_L G_l \right] + C_{R,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_R G_r \right] + C_{V,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_V G_v \right] + C_{H,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_H G_h \right] \\
 &\quad + C_{U,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_U G_u \right] + C_{O,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_O G_o \right] + \dot{Q}_P''' \cdot \Delta V_P
 \end{aligned} \tag{30}$$

6.2 Diskussion der vorgestellten Diskretisierung

Die Gleichung (30) ist eine einfache mathematische Beziehung zwischen 7 Volumenzellen. Sie kann für die zentrale Zelle P auf alle Zellen des zu diskretisierenden Rechengebietes angewendet werden, so daß ein Gleichungssystem für die Konzentrationen C entsteht. Dabei sind an den Rändern des zu diskretisierenden Bereiches geeignete

Randbedingungen zu wählen, zum Beispiel bekannte Stoffströme, Gleichgewichtsbedingungen oder zeitlich fixierte Konzentrationen.

Das unter diesen Bedingungen aufgestellte Gleichungssystem enthält außer den Konzentrationen nur Größen, die innerhalb jedes Zeitschrittes konstant sind. Dies sind innerhalb der diskreten Volumenzellen:

- Geometrie
 - Koordinaten der Zellenränder ($x_{i,l/r}, y_{i,v/h}, z_{i,u/o}$)
 - Volumina der Zellen (ΔV_i)
- Stoffdaten
 - Diffusionskoeffizienten ($D_i(T)$)
 - Aktivitätskoeffizienten ($\gamma_i(T)$)
- Quellen (\dot{Q}_i''')
- äußere Daten, die die Stoffdaten mitbestimmen
 - Temperatur (T)
 - Druck (p)

Daneben sind einige weitere globale Größen definiert:

- die Zerfallskonstante für das zu betrachtende Nuklid (λ)
- die Steuervariable für das Rechenverfahren (τ)
- die Zeitschrittweite (Δt)

Wie die Kapitel 6.3 und 6.4 zeigen werden, gilt die Gleichung (30) mit unterschiedlich zu berechnenden Transportfaktoren G (Gl. 29, 32, 34) für alle verwendeten Koordinatensysteme. Diese Tatsache vereinfacht das Rechenverfahren erheblich, da unter Berücksichtigung der verschiedenen Transportterme immer der gleiche Algorithmus verwendet werden kann.

Durch die Einbindung der Geometrie und der Stoffdaten in die Transportterme G können viele Rechenoperationen gespart werden, wenn die Stoffgrößen zeitlich konstant bleiben (z.B. bei konstanter Temperatur sowie innerhalb von Iterationen). Die Auftrennung der Transportfaktoren in Geometriefaktoren und Diffusionskoeffizienten, wie es in Gleichung (28) durchgeführt wurde, bringt bei der Berücksichtigung chemischer Lösungsphänomene keine Vorteile, da zwar die Geometriefaktoren unveränderlich sind und nur einmal berechnet zu werden brauchen, andererseits aber die Mittelungsvorschriften zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten auf den Grenzen der Zellen wieder die geometrische Informationen benötigen.

6.3 Die Diskretisierung für zylindrische Geometrie

Die Bilanzgleichung für zylindrische Geometrie (2) wird genauso wie die Gleichung für kartesische Geometrie (1) über ein Kontrollvolumen ΔV sowie über ein Zeitintervall Δt integriert, um die algebraische Gleichung für die Diffusion zwischen den Gitterpunkten zu erhalten.

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt}_{I_1} = \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_2} \\
 & + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_3} + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_4} \quad (31) \\
 & - \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \lambda \cdot C \cdot dV \cdot dt}_{I_5} + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \dot{Q}''' \cdot dV \cdot dt}_{I_6}
 \end{aligned}$$

Der wesentliche Unterschied zu der Diskretisierung für kartesische Geometrie liegt in der Integration der Terme 2 und 3. Die dort vorliegenden Integrale sind aufgrund der Abhängigkeit von r komplizierter zu diskretisieren.

Lösung der Integrale 1, 5 und 6 (analog zur kartesischen Geometrie)

Das Volumen eines Segmentes in Zylindergeometrie ist

$$\begin{aligned}
 \Delta V_P &= \iiint_{(\Delta V)} dV = \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \\
 &= (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \left(\frac{r_r^2 - r_l^2}{2} \right)
 \end{aligned}$$

Das 1. Integral der Gleichung (31) kann unter Berücksichtigung des anders definierten Volumens analog zur kartesischen Geometrie gelöst werden. Das gleiche gilt für das 5. und das 6. Integral.

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt = (C_{P,n} - C_{P,a}) \cdot \Delta V_P \\
 I_5 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \lambda \cdot C \cdot dV \cdot dt = (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \lambda \cdot \Delta V_P \cdot \Delta t \\
 I_6 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \dot{Q}''' \cdot dV \cdot dt = \dot{Q}_P''' \cdot \Delta V_P \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

6.3.1 Normale Diffusion

Lösung des 4. Integrals (Austauschterm in z-Richtung)

Die Integration des Termes für die z-Richtung erfolgt analog zur Integration im kartesischen Koordinatensystem.

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot dV \cdot dt \\
 &= \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt \\
 &= D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} \cdot (\tau \cdot C_{O,a} + (1 - \tau) \cdot C_{O,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad - \left(D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} + D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad + D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} \cdot (\tau \cdot C_{U,a} + (1 - \tau) \cdot C_{U,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

mit

$$\Delta A_z = \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} r \cdot dr \cdot d\varphi = (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \left(\frac{r_r^2 - r_l^2}{2} \right)$$

Lösung des 2. Integrals (Austauschterm in r-Richtung)

Das 2. Volumenintegral in Gleichung (31) wird zunächst umgeschrieben.

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 &\quad \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt
 \end{aligned}$$

Die Integration in r-Richtung führt auf

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} - \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} \right] \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

Die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}$ an den Rändern des Kontrollvolumens können über die Kettenregel in folgender Form dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} &= \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} \\
 \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} &= \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}
 \end{aligned}$$

mit

$$\Delta A_r = \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} d\varphi \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} = \Delta A_r \cdot r_r$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} = \Delta A_r \cdot r_l$$

und

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} = \frac{C_R - C_P}{\Delta V_r} = \frac{2 \cdot (C_R - C_P)}{\Delta A_r \cdot (r_R^2 - r_P^2)}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} = \frac{C_P - C_L}{\Delta V_l} = \frac{2 \cdot (C_P - C_L)}{\Delta A_r \cdot (r_P^2 - r_L^2)}$$

Die Radien r_L , r_P und r_R werden durch quadratische Mittelwertbildung aus den Radien r_{ll} , r_l , r_r und r_{rr} ermittelt.

$$r_R = \sqrt{\frac{r_r^2 + r_{rr}^2}{2}}$$

$$r_P = \sqrt{\frac{r_l^2 + r_r^2}{2}}$$

$$r_L = \sqrt{\frac{r_{ll}^2 + r_l^2}{2}}$$

und nach dem Einsetzen ergibt sich

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} = \frac{4 \cdot (C_R - C_P)}{\Delta A_r \cdot (r_{rr}^2 - r_l^2)}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} = \frac{4 \cdot (C_P - C_L)}{\Delta A_r \cdot (r_r^2 - r_{ll}^2)}$$

Damit gilt für die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}$:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} = \frac{4 \cdot (C_R - C_P) \cdot r_r}{(r_{rr}^2 - r_l^2)}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} = \frac{4 \cdot (C_P - C_L) \cdot r_l}{(r_r^2 - r_{ll}^2)}$$

Diese Beziehungen können eingesetzt werden.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(D_r \cdot \frac{4 \cdot (C_R - C_P) \cdot r_r^2}{(r_{rr}^2 - r_l^2)} \right) - \left(D_l \cdot \frac{4 \cdot (C_P - C_L) \cdot r_l^2}{(r_r^2 - r_{ll}^2)} \right) \right] \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$I_2 = D_r \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt + D_l \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt \\ - \left(D_l \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} + D_r \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \\ D_r \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t \\ - \left(D_l \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} + D_r \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\ + D_l \cdot \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t$$

Lösung des 3. Integrals (Austauschterme in φ -Richtung)

Die Umwandlung des 3. Volumenintegrals führt auf

$$I_3 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = \\ \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \left[\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v} \right] \cdot dr \cdot dz \cdot dt$$

Die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v}$ an den Rändern des Kontrollvolumens werden durch Differenzen der diskreten Konzentrationen ersetzt.

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \left[\left(D_h \cdot \frac{C_H - C_P}{\varphi_H - \varphi_P} \right) - \left(D_v \cdot \frac{C_P - C_V}{\varphi_P - \varphi_V} \right) \right] \cdot dr \cdot dz \cdot dt$$

Die Winkelkoordinaten φ_H , φ_P und φ_V werden durch die auf den Grenzen der Kontrollvolumina definierten Koordinaten φ_{hh} , φ_h , φ_v und φ_{vv} ersetzt.

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \left[\left(D_h \cdot \frac{2 \cdot (C_H - C_P)}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) + \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot (C_V - C_P)}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \right) \right] \cdot dr \cdot dz \cdot dt$$

Da in den Kontrollvolumina jeweils eine konstante Konzentration vorliegt, ist die Integration in die beiden anderen Raumrichtungen trivial.

$$\Delta A_\varphi = \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot dr \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot \ln \left(\frac{r_r}{r_l} \right)$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$I_3 = D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \cdot \int_{\Delta t} C_H \cdot dt + D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \cdot \int_{\Delta t} C_V \cdot dt - \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} + D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$I_3 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \cdot (\tau \cdot C_{H,a} + (1 - \tau) \cdot C_{H,n}) \cdot \Delta t - \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} + D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t + D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \cdot (\tau \cdot C_{V,a} + (1 - \tau) \cdot C_{V,n}) \cdot \Delta t$$

Geometriefaktoren und die Differenzengleichung

Die Faktoren F werden definiert als

$$\begin{aligned}
 F_r &= \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} = \frac{4 \cdot (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot r_r^2}{r_{rr}^2 - r_l^2} \\
 F_l &= \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} = \frac{4 \cdot (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot r_l^2}{r_r^2 - r_{ll}^2} \\
 F_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot \ln\left(\frac{r_r}{r_l}\right)}{(\varphi_{hh} - \varphi_v)} \\
 F_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot \ln\left(\frac{r_r}{r_l}\right)}{(\varphi_h - \varphi_{vv})} \\
 F_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_{oo} - z_u} = \frac{(\varphi_h - \varphi_v) \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{(z_{oo} - z_u)} \\
 F_u &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{z_o - z_{uu}} = \frac{(\varphi_h - \varphi_v) \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{(z_o - z_{uu})}
 \end{aligned}$$

und die Differenzengleichung hat dieselbe Form wie beim kartesischen Koordinatensystem (28).

6.3.2 Diffusion mit AktivitätskoeffizientenLösung des 4. Integrals (Austauschterme in z-Richtung)

Die Integration des Termes für die z-Richtung erfolgt analog zur Integration im kartesischen Koordinatensystem.

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 &\quad \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} \cdot \gamma_O \cdot (\tau \cdot C_{O,a} + (1 - \tau) \cdot C_{O,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad + \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} \cdot \gamma_U \cdot (\tau \cdot C_{U,a} + (1 - \tau) \cdot C_{U,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad - \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 &\quad - \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

mit

$$\Delta A_z = (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \left(\frac{r_r^2 - r_l^2}{2} \right)$$

Lösung des 2. Integrals (Austauschterm in r -Richtung)

Das 2. Volumenintegral in Gleichung (31) wird zunächst umgeschrieben.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt =$$

$$\int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

Die Integration in r -Richtung führt auf

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} - \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} \right] \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

Die Stoffströme $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r})|_{r=r_r}$ und $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r})|_{r=r_l}$ sind aus den Gleichungen (12) und (13) bekannt.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r_r \cdot \frac{4 \cdot r_r \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^2 - r_r^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \right) \right.$$

$$\left. - \left(r_l \cdot \frac{4 \cdot r_l \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_l^2)}{D_L}} \right) \right] \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt$$

Nach der Integration in die beiden anderen Raumrichtungen

$$\Delta A_r = \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} d\varphi \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v)$$

können die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert werden.

$$I_2 = \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^2 - r_r^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt$$

$$+ \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_l^2)}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt$$

$$- \left(\frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_l^2)}{D_L}} + \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^2 - r_r^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Die endgültige Differenzenform ist dann

$$\begin{aligned}
 I_2 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t \\
 & + \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_u^2)}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_u^2)}{D_L}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Lösung des 3. Integrals (Austauschterm in φ -Richtung)

Die Umwandlung des 3. Volumenintegrals führt auf

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt \\
 = & \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot r \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dz \cdot dt
 \end{aligned}$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \left[\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v} \right] \cdot dr \cdot dz \cdot dt$$

Die Stoffströme $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h}$ und $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v}$ sind aus den Gleichungen (14) und (15) bekannt.

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot \left[\frac{2 \cdot (C_H \cdot \gamma_H - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \right. \\
 & \left. - \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_V \cdot \gamma_V)}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \right] \cdot dr \cdot dz \cdot dt
 \end{aligned}$$

Nach der Integration in die beiden anderen Raumrichtungen

$$\Delta A_\varphi = \int_{z_u}^{z_o} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r} \cdot dr \cdot dz = (z_o - z_u) \cdot \ln \left(\frac{r_r}{r_l} \right)$$

können die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert werden.

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_H \cdot \int_{\Delta t} C_H \cdot dt \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_V \cdot \int_{\Delta t} C_V \cdot dt \\
 & - \left(\frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} + \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt
 \end{aligned}$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_H \cdot (\tau \cdot C_{H,a} + (1 - \tau) \cdot C_{H,n}) \cdot \Delta t \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_V \cdot (\tau \cdot C_{V,a} + (1 - \tau) \cdot C_{V,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Transportfaktoren und die Differenzengleichung

Faßt man alle integrierten Terme zusammen, so ergibt sich eine identische Gleichung zum kartesischen Koordinatensystem (30). Allerdings sind die Transportfaktoren anders definiert.

$$\begin{aligned}
 G_r &= \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^2}{\frac{\gamma_R \cdot (r_{rr}^2 - r_r^2)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P}} = \frac{4 \cdot (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot r_r^2 \cdot D_R \cdot D_P}{\gamma_R \cdot (r_{rr}^2 - r_r^2) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2) \cdot D_R} \\
 G_l &= \frac{4 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^2}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^2 - r_{ll}^2)}{D_L}} = \frac{4 \cdot (z_o - z_u) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot r_l^2 \cdot D_P \cdot D_L}{\gamma_P \cdot (r_r^2 - r_l^2) \cdot D_L + \gamma_L \cdot (r_l^2 - r_{ll}^2) \cdot D_P} \quad (32) \\
 G_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot \ln \left(\frac{r_r}{r_l} \right) \cdot D_H \cdot D_P}{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot D_H} \\
 G_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot \ln \left(\frac{r_r}{r_l} \right) \cdot D_P \cdot D_V}{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot D_V + \gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv}) \cdot D_P} \\
 G_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o)}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P}} = \frac{(\varphi_h - \varphi_v) \cdot (r_r^2 - r_l^2) \cdot D_O \cdot D_P}{\gamma_O \cdot (z_{oo} - z_o) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (z_o - z_u) \cdot D_O}
 \end{aligned}$$

$$G_u = \frac{2 \cdot \Delta A_z}{\frac{\gamma_P \cdot (z_o - z_u)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (z_u - z_{uu})}{D_U}} = \frac{(\varphi_h - \varphi_v) \cdot (r_r^2 - r_l^2) \cdot D_P \cdot D_U}{\gamma_P \cdot (z_o - z_u) \cdot D_U + \gamma_U \cdot (z_u - z_{uu}) \cdot D_P}$$

6.4 Die Diskretisierung für polare Geometrie

Die Bilanzgleichung für polare Geometrie (3) wird genauso wie die Gleichung für kartesische Geometrie (1) über ein Kontrollvolumen ΔV sowie über ein Zeitintervall Δt integriert, um die algebraische Gleichung für die Diffusion zwischen den Gitterpunkten zu erhalten.

$$\begin{aligned}
 \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt}_{I_1} &= \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_2} \\
 &+ \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_3} \\
 &+ \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot dV \cdot dt}_{I_4} \\
 &- \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \lambda \cdot C \cdot dV \cdot dt}_{I_5} + \underbrace{\int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \dot{Q}''' \cdot dV \cdot dt}_{I_6}
 \end{aligned} \tag{33}$$

Das Volumen eines Segmentes in Kugelgeometrie ist

$$\begin{aligned}
 \Delta V_P &= \iiint_{(\Delta V)} dV = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \\
 &= (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot \left(\frac{r_r^3 - r_l^3}{3} \right)
 \end{aligned}$$

Lösung der Integrale 1, 5 und 6 (analog zur kartesischen Geometrie)

Das 1. Integral der Gleichung (33) kann unter Berücksichtigung des anders definierten Volumens analog zur kartesischen Geometrie gelöst werden. Das gleiche gilt für das 5. und das 6. Integral.

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{\partial C}{\partial t} \cdot dV \cdot dt = (C_{P,n} - C_{P,a}) \cdot \Delta V_P \\
 I_5 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \lambda \cdot C \cdot dV \cdot dt = (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \lambda \cdot \Delta V_P \cdot \Delta t \\
 I_6 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \dot{Q}''' \cdot dV \cdot dt = \dot{Q}_P''' \cdot \Delta V_P \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

6.4.1 Normale Diffusion

Lösung des 2. Integrals (Austauschterm in r -Richtung)

Das 2. Volumenintegral in Gleichung (33) wird zunächst umgeschrieben.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt =$$

$$\int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die Integration in r -Richtung führt auf

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} - \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} \right] \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}$ an den Rändern des Kontrollvolumens können über die Kettenregel in folgender Form dargestellt werden:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} = \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} = \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}$$

mit

$$\Delta A_r = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta = (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} = \Delta A_r \cdot r_r^2$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} = \Delta A_r \cdot r_l^2$$

und

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} = \frac{C_R - C_P}{\Delta V_r} = \frac{3 \cdot (C_R - C_P)}{\Delta A_r \cdot (r_R^3 - r_P^3)}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} = \frac{C_P - C_L}{\Delta V_l} = \frac{3 \cdot (C_P - C_L)}{\Delta A_r \cdot (r_P^3 - r_L^3)}$$

Die Radien r_L , r_P und r_R werden durch kubische Mittelwertbildung aus den Radien r_{ll} , r_l , r_r und r_{rr} ermittelt.

$$\begin{aligned} r_R &= \sqrt[3]{\frac{r_r^3 + r_{rr}^3}{2}} \\ r_P &= \sqrt[3]{\frac{r_l^3 + r_r^3}{2}} \\ r_L &= \sqrt[3]{\frac{r_{ll}^3 + r_l^3}{2}} \end{aligned}$$

und nach dem Einsetzen ergibt sich

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_r} &= \frac{6 \cdot (C_R - C_P)}{\Delta A_r \cdot (r_{rr}^3 - r_l^3)} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial V} \right) \Big|_{r=r_l} &= \frac{6 \cdot (C_P - C_L)}{\Delta A_r \cdot (r_r^3 - r_{ll}^3)} \end{aligned}$$

Damit gilt für die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} &= \frac{6 \cdot (C_R - C_P) \cdot r_r^2}{(r_{rr}^3 - r_l^3)} \\ \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} &= \frac{6 \cdot (C_P - C_L) \cdot r_l^2}{(r_r^3 - r_{ll}^3)} \end{aligned}$$

Diese Beziehungen können eingesetzt werden.

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(D_r \cdot \frac{6 \cdot (C_R - C_P) \cdot r_r^4}{(r_{rr}^3 - r_l^3)} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(D_l \cdot \frac{6 \cdot (C_P - C_L) \cdot r_l^4}{(r_r^3 - r_{ll}^3)} \right) \right] \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt \end{aligned}$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$\begin{aligned} I_2 &= D_r \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt + D_l \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt \\ &\quad - \left(D_l \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} + D_r \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt \end{aligned}$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 I_2 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & D_r \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \left(D_l \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} + D_r \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & + D_l \cdot \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Lösung des 3. Integrals (Austauschterme in φ -Richtung)

Die Umwandlung des 3. Volumenintegrals führt auf

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_o}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt
 \end{aligned}$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \left[\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v} \right] \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h}$ und $\left(\frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v}$ an den Rändern des Kontrollvolumens werden durch Differenzen der diskreten Konzentrationen ersetzt.

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \left[\left(D_h \cdot \frac{C_H - C_P}{\varphi_H - \varphi_P} \right) - \left(D_v \cdot \frac{C_P - C_V}{\varphi_P - \varphi_V} \right) \right] \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die Winkelkoordinaten φ_H , φ_P und φ_V werden durch die auf den Grenzen der Kontrollvolumina definierten Koordinaten φ_{hh} , φ_h , φ_v und φ_{vv} ersetzt.

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \left[\left(D_h \cdot \frac{2 \cdot (C_H - C_P)}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) \right. \\
 & \left. + \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot (C_V - C_P)}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \right) \right] \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dt
 \end{aligned}$$

Da in den Kontrollvolumina jeweils eine konstante Konzentration vorliegt, ist die Integration in die beiden anderen Raumrichtungen trivial.

$$\Delta A_\varphi = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot dr \cdot d\vartheta = (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right)$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$\begin{aligned} I_3 = & D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \cdot \int_{\Delta t} C_H \cdot dt + D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \cdot \int_{\Delta t} C_V \cdot dt \\ & - \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} + D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt \end{aligned}$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned} I_3 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = \\ & D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \cdot (\tau \cdot C_{H,a} + (1 - \tau) \cdot C_{H,n}) \cdot \Delta t \\ & - \left(D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} + D_h \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\ & + D_v \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} \cdot (\tau \cdot C_{V,a} + (1 - \tau) \cdot C_{V,n}) \cdot \Delta t \end{aligned}$$

Lösung des 4. Integrals (Austauschterm in ϑ -Richtung)

Die Umwandlung des 4. Volumenintegrals führt auf

$$\begin{aligned} I_4 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot dV \cdot dt = \\ & \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt \end{aligned}$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_4 = \int_{\Delta t} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \left[\left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_u} - \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_o} \right] \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt$$

Die partiellen Ableitungen $(\frac{\partial C}{\partial \vartheta})|_{\vartheta=\vartheta_u}$ und $(\frac{\partial C}{\partial \vartheta})|_{\vartheta=\vartheta_o}$ an den Rändern des Kontrollvolumens werden durch Differenzen der diskreten Konzentrationen ersetzt.

$$I_4 = \int_{\Delta t} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \left[\left(\sin \vartheta_u \cdot D_u \cdot \frac{C_U - C_P}{\vartheta_U - \vartheta_P} \right) - \left(\sin \vartheta_o \cdot D_o \cdot \frac{C_P - C_O}{\vartheta_P - \vartheta_O} \right) \right] \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt$$

Die Winkelkoordinaten ϑ_U , ϑ_P und ϑ_O werden durch die auf den Grenzen der Kontrollvolumina definierten Koordinaten ϑ_{uu} , ϑ_u , ϑ_o und ϑ_{oo} ersetzt.

$$I_4 = \int_{\Delta t} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \left[\left(\sin \vartheta_u \cdot D_u \cdot \frac{2 \cdot (C_U - C_P)}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} \right) + \left(\sin \vartheta_o \cdot D_o \cdot \frac{2 \cdot (C_O - C_P)}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} \right) \right] \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt$$

Da in den Kontrollvolumina jeweils eine konstante Konzentration vorliegt, ist die Integration in die beiden anderen Raumrichtungen trivial.

$$\Delta A_{\vartheta} = \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} dr \cdot d\varphi = (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v)$$

Ein weiterer Schritt führt auf eine Form, in der die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert sind.

$$I_4 = D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_u}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} \cdot \int_{\Delta t} C_U \cdot dt + D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_o}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} \cdot \int_{\Delta t} C_O \cdot dt - \left(D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_o}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} + D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_u}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} \right) \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$I_4 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot dV \cdot dt = D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_u}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} \cdot (\tau \cdot C_{U,a} + (1 - \tau) \cdot C_{U,n}) \cdot \Delta t - \left(D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_o}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} + D_u \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_u}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} \right) \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t + D_o \cdot \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_o}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} \cdot (\tau \cdot C_{O,a} + (1 - \tau) \cdot C_{O,n}) \cdot \Delta t$$

Geometriefaktoren und die Differenzengleichung

Die Faktoren F werden definiert als

$$\begin{aligned}
 F_r &= \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} = \frac{6 \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot r_r^4}{r_{rr}^3 - r_l^3} \\
 F_l &= \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} = \frac{6 \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot r_l^4}{r_r^3 - r_{ll}^3} \\
 F_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_{hh} - \varphi_v} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right)}{(\varphi_{hh} - \varphi_v)} \\
 F_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\varphi_h - \varphi_{vv}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right)}{(\varphi_h - \varphi_{vv})} \\
 F_u &= \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_u}{\vartheta_{uu} - \vartheta_o} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \sin \vartheta_u}{(\vartheta_{uu} - \vartheta_o)} \\
 F_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\vartheta_u - \vartheta_{oo}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \sin \vartheta_o}{(\vartheta_u - \vartheta_{oo})}
 \end{aligned}$$

und die Differenzengleichung hat dieselbe Form (28) wie beim kartesischen Koordinatensystem.

6.4.2 Diffusion mit AktivitätskoeffizientenLösung des 2. Integrals (Austauschterme in r -Richtung)

Das 2. Volumenintegral in Gleichung (33) wird zunächst umgeschrieben.

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 &\quad \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt
 \end{aligned}$$

Die Integration in r -Richtung führt auf

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_r} - \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_l} \right] \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die Stoffströme $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r})|_{r=r_r}$ und $(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r})|_{r=r_l}$ sind aus den Gleichungen (16) und (17) bekannt.

$$I_2 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \left[\left(r_l^2 \cdot \frac{6 \cdot r_l^2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_L \cdot \gamma_L)}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_u^3)}{D_L}} \right) - \left(r_r^2 \cdot \frac{6 \cdot r_r^2 \cdot (C_R \cdot \gamma_R - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \right) \right] \cdot \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Nach der Integration in die beiden anderen Raumrichtungen

$$\Delta A_r = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \sin \vartheta \cdot d\varphi \cdot d\vartheta = (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u)$$

können die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert werden.

$$I_2 = \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot \int_{\Delta t} C_R \cdot dt + \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_u^3)}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot \int_{\Delta t} C_L \cdot dt - \left(\frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_u^3)}{D_L}} + \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Die endgültige Differenzenform ist dann

$$I_2 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \cdot dV \cdot dt = \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \cdot \gamma_R \cdot (\tau \cdot C_{R,a} + (1 - \tau) \cdot C_{R,n}) \cdot \Delta t + \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_u^3)}{D_L}} \cdot \gamma_L \cdot (\tau \cdot C_{L,a} + (1 - \tau) \cdot C_{L,n}) \cdot \Delta t - \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{\frac{\gamma_R \cdot (r_r^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t - \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_u^3)}{D_L}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t$$

Lösung des 3. Integrals (Austauschterm in φ -Richtung)

Die Umwandlung des 3. Volumenintegrals führt auf

$$I_3 = \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt =$$

$$\int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \left[\left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h} - \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v} \right] \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Die Stoffströme $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_h}$ und $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \Big|_{\varphi=\varphi_v}$ sind aus den Gleichungen (18) und (19) bekannt.

$$I_3 = \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot (C_H \cdot \gamma_H - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \right) \right.$$

$$\left. - \left(\frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_V \cdot \gamma_V)}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \right) \right] \cdot dr \cdot d\vartheta \cdot dt$$

Nach der Integration in die beiden anderen Raumrichtungen

$$\Delta A_\varphi = \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{\sin \vartheta} \cdot dr \cdot d\vartheta = (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right)$$

können die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert werden.

$$I_3 = \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_H \cdot \int_{\Delta t} C_H \cdot dt$$

$$+ \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_V \cdot \int_{\Delta t} C_V \cdot dt$$

$$- \left(\frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} + \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 I_3 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \cdot \sin^2 \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial \varphi} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_H \cdot (\tau \cdot C_{H,a} + (1 - \tau) \cdot C_{H,n}) \cdot \Delta t \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_V \cdot (\tau \cdot C_{V,a} + (1 - \tau) \cdot C_{V,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Lösung des 4. Integrals (Austauschterme in ϑ -Richtung)

Die Umwandlung des 4. Volumenintegrals führt auf

$$\begin{aligned}
 I_4 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot dV \cdot dt \\
 = & \int_{\Delta t} \int_{\vartheta_o}^{\vartheta_u} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \frac{1}{r^2 \cdot \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot r^2 \cdot \sin \vartheta \cdot dr \cdot d\varphi \cdot d\vartheta \cdot dt
 \end{aligned}$$

und nach der Integration in φ -Richtung kann man schreiben

$$I_4 = \int_{\Delta t} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \left[\left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_u} - \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_o} \right] \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt$$

Die Stoffströme $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_u}$ und $\left(\frac{1}{r} \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \Big|_{\vartheta=\vartheta_o}$ sind aus den Gleichungen (20) und (21) bekannt.

$$\begin{aligned}
 I_4 = & \int_{\Delta t} \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} \left[\left(\sin \vartheta_u \cdot \frac{2 \cdot (C_U \cdot \gamma_U - C_P \cdot \gamma_P)}{\frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} \right) \right. \\
 & \left. - \left(\sin \vartheta_o \cdot \frac{2 \cdot (C_P \cdot \gamma_P - C_O \cdot \gamma_O)}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O}} \right) \right] \cdot dr \cdot d\varphi \cdot dt
 \end{aligned}$$

Nach der Integration in die beiden anderen Raumrichtungen

$$\Delta A_\vartheta = \int_{\varphi_v}^{\varphi_h} \int_{r_l}^{r_r} dr \cdot d\varphi = (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v)$$

können die zeitlichen Konzentrationsintegrale ausgeklammert werden.

$$\begin{aligned}
 I_4 = & \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_u}{\frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} \cdot \gamma_U \cdot \int_{\Delta t} C_U \cdot dt \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O}} \cdot \gamma_O \cdot \int_{\Delta t} C_O \cdot dt \\
 & - \left(\frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O}} + \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_u}{\frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} \right) \cdot \gamma_P \cdot \int_{\Delta t} C_P \cdot dt
 \end{aligned}$$

Nach der oben gemachten Annahme über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen (26) kann eine endgültige Differenzenform angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 I_4 = & \int_{\Delta t} \iiint_{(\Delta V)} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \cdot D \cdot \frac{\partial C}{\partial \vartheta} \right) \cdot dV \cdot dt = \\
 & \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_u}{\frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} \cdot \gamma_U \cdot (\tau \cdot C_{U,a} + (1 - \tau) \cdot C_{U,n}) \cdot \Delta t \\
 & - \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_u}{\frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} \cdot \gamma_P \cdot (\tau \cdot C_{P,a} + (1 - \tau) \cdot C_{P,n}) \cdot \Delta t \\
 & + \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O}} \cdot \gamma_O \cdot (\tau \cdot C_{O,a} + (1 - \tau) \cdot C_{O,n}) \cdot \Delta t
 \end{aligned}$$

Transportfaktoren und die Differenzengleichung

Faßt man alle integrierten Terme zusammen, so ergibt sich auch hier eine identische Gleichung zum kartesischen Koordinatensystem (30) mit anders definierten Transportfaktoren.

$$\begin{aligned}
 G_r &= \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_r^4}{\frac{\gamma_R \cdot (r_{rr}^3 - r_r^3)}{D_R} + \frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P}} = \frac{6 \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot r_r^4 \cdot D_R \cdot D_P}{\gamma_R \cdot (r_{rr}^3 - r_r^3) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3) \cdot D_R} \\
 G_l &= \frac{6 \cdot \Delta A_r \cdot r_l^4}{\frac{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3)}{D_P} + \frac{\gamma_L \cdot (r_l^3 - r_{ll}^3)}{D_L}} = \frac{6 \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot (\cos \vartheta_o - \cos \vartheta_u) \cdot r_l^4 \cdot D_P \cdot D_L}{\gamma_P \cdot (r_r^3 - r_l^3) \cdot D_L + \gamma_L \cdot (r_l^3 - r_{ll}^3) \cdot D_P} \quad (34) \\
 G_h &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h)}{D_H} + \frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right) \cdot D_H \cdot D_P}{\gamma_H \cdot (\varphi_{hh} - \varphi_h) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot D_H} \\
 G_v &= \frac{2 \cdot \Delta A_\varphi}{\frac{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v)}{D_P} + \frac{\gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv})}{D_V}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_u/2)}{\tan(\vartheta_o/2)} \right) \cdot D_P \cdot D_V}{\gamma_P \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot D_V + \gamma_V \cdot (\varphi_v - \varphi_{vv}) \cdot D_P} \\
 G_o &= \frac{2 \cdot \Delta A_\vartheta \cdot \sin \vartheta_o}{\frac{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo})}{D_O} + \frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \sin \vartheta_o \cdot D_O \cdot D_P}{\gamma_O \cdot (\vartheta_o - \vartheta_{oo}) \cdot D_P + \gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o) \cdot D_O}
 \end{aligned}$$

$$G_u = \frac{2 \cdot \Delta A_{\vartheta} \cdot \sin \vartheta_u}{\frac{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o)}{D_P} + \frac{\gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u)}{D_U}} = \frac{2 \cdot (r_r - r_l) \cdot (\varphi_h - \varphi_v) \cdot \sin \vartheta_u \cdot D_P \cdot D_U}{\gamma_P \cdot (\vartheta_u - \vartheta_o) \cdot D_U + \gamma_U \cdot (\vartheta_{uu} - \vartheta_u) \cdot D_P}$$

7 Numerische Umsetzung

7.1 Übertragung der Differenzengleichung auf ein Rechengebiet

Im Kapitel 6.1.2 wurde die diskretisierte Gleichung (30) für eine Volumenzelle P und ihre 6 Nachbarzellen aufgestellt. Zu dieser Gleichung gehören je nach Geometrie unterschiedlich definierte Transportfaktoren (29,32,34).

Die Gleichung (30) muß in einem weiteren Schritt auf alle diskreten Volumenzellen eines Rechengebietes angewendet werden. Dadurch entsteht ein Gleichungssystem für die Konzentrationen in den einzelnen Volumenzellen, welches mit numerischen Methoden gelöst werden kann. Zunächst soll die Übertragung der diskretisierten Gleichung auf ein Rechengebiet in kartesischer Geometrie vorgeführt werden.

7.1.1 Die Transportfaktoren im kartesischen Rechengebiet

Als erstes werden die Transportfaktoren G betrachtet. Sie sind jeweils auf den Grenzen zwischen den Volumenzellen definiert.

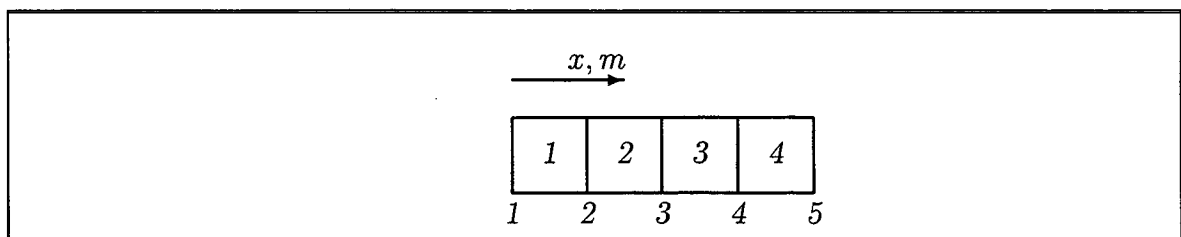


Abbildung 16: Indizierung der Volumenzellen und der Zellengrenzen im eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem

Die Indizierung der Zellengrenzen erfolgt nach Abbildung 16, d.h. die linke Grenze der Volumenzelle m erhält den Index m und die rechte den Index $m + 1$.

Vergleicht man die Berechnung der Transportfaktoren für zwei benachbarte Volumenzellen 1 und 2, so ist der rechte Transportfaktor der Zelle 1 gleich dem linken Transportfaktor der Zelle 2. Dies führt auf eine Berechnungsvorschrift für die Transportfaktoren innerhalb eines eindimensionalen Rechengebietes.

$$G_m = \frac{2 \cdot (z_o - z_u) \cdot (y_h - y_v) \cdot D_m \cdot D_{m-1}}{\gamma_m \cdot (x_{m+1} - x_m) \cdot D_{m-1} + \gamma_{m-1} \cdot (x_m - x_{m-1}) \cdot D_m}$$

für $2 \leq m \leq n_x$

Bei einer Anzahl von n_x Volumenzellen ergeben sich $n_x + 1$ Grenzflächen mit diskreten Koordinaten. Da an den Grenzen des Rechengebietes kein Stoffstrom übertreten soll⁴², sind die Transportfaktoren G_1 und G_{n_x+1} zu Null zu setzen.

Die Transportfaktoren für dreidimensionale kartesische Geometrie (29) können analog aufgestellt werden. Es existieren n_x , n_y und n_z Volumenzellen in den drei Raumrichtungen. Die Anzahl der Grenzflächen in x -Richtung ist aufgrund der drei Dimensionen $(n_x + 1) \cdot n_y \cdot n_z$. Für die y -Richtung ist die Anzahl der Grenzflächen $n_x \cdot (n_y + 1) \cdot n_z$ und für die z -Richtung $n_x \cdot n_y \cdot (n_z + 1)$. Die Transportfaktoren können für die drei Raumrichtungen also folgendermaßen geschrieben werden:

$$G_{m,j,k}^{(x)} = \frac{2 \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot (y_{j+1} - y_j) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m-1,j,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (x_{m+1} - x_m) \cdot D_{m-1,j,k} + \gamma_{m-1,j,k} \cdot (x_m - x_{m-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $2 \leq m \leq n_x$; $1 \leq j \leq n_y$; $1 \leq k \leq n_z$ (35)

$$G_{m,j,k}^{(x)} = 0$$

für $m = 1$ oder $m = n_x + 1$; $1 \leq j \leq n_y$; $1 \leq k \leq n_z$

$$G_{m,j,k}^{(y)} = \frac{2 \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot (x_{m+1} - x_m) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j-1,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (y_{j+1} - y_j) \cdot D_{m,j-1,k} + \gamma_{m,j-1,k} \cdot (y_j - y_{j-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $1 \leq m \leq n_x$; $2 \leq j \leq n_y$; $1 \leq k \leq n_z$ (36)

$$G_{m,j,k}^{(y)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_x$; $j = 1$ oder $j = n_y + 1$; $1 \leq k \leq n_z$

$$G_{m,j,k}^{(z)} = \frac{2 \cdot (x_{m+1} - x_m) \cdot (y_{j+1} - y_j) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j,k-1}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot D_{m,j,k-1} + \gamma_{m,j,k-1} \cdot (z_k - z_{k-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $1 \leq m \leq n_x$; $1 \leq j \leq n_y$; $2 \leq k \leq n_z$ (37)

$$G_{m,j,k}^{(z)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_x$; $1 \leq j \leq n_y$; $k = 1$ oder $k = n_z + 1$

⁴²Auf diese Bedingung wird bei der Behandlung der Randbedingungen näher eingegangen werden.

7.1.2 Die Aufstellung des Gleichungssystems

Die diskretisierte Gleichung (30) für die Indizes m, j und k in den drei Raumrichtungen gilt bekanntlich für alle hier beschriebenen Geometrien. Die Transportfaktoren $G_{m,j,k}$ erhalten im folgenden eine Kennzeichnung U, V und W , für die jeweils die Koordinaten der entsprechenden Geometrie eingesetzt werden. Im Falle der dreidimensionalen kartesischen Geometrie entsprechen die Koordinaten U, V und W also den Achsen x, y und z .

$$\begin{aligned}
& C_{m,j,k,n} \cdot \left[\frac{\Delta V_{m,j,k}}{\Delta t} + (1 - \tau) \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_{m,j,k} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \gamma_{m,j,k} \cdot (G_{m,j,k}^{(U)} + G_{m+1,j,k}^{(U)} + G_{m,j,k}^{(V)} + G_{m,j+1,k}^{(V)} + G_{m,j,k}^{(W)} + G_{m,j,k+1}^{(W)}) \right] \right] \quad (38) \\
& - C_{m-1,j,k,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m-1,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(U)} \right] - C_{m+1,j,k,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m+1,j,k} \cdot G_{m+1,j,k}^{(U)} \right] \\
& - C_{m,j-1,k,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j-1,k} \cdot G_{m,j,k}^{(V)} \right] - C_{m,j+1,k,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j+1,k} \cdot G_{m,j+1,k}^{(V)} \right] \\
& - C_{m,j,k-1,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k-1} \cdot G_{m,j,k}^{(W)} \right] - C_{m,j,k+1,n} \cdot \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k+1} \cdot G_{m,j,k+1}^{(W)} \right] \\
& = \dot{Q}_{m,j,k}''' \cdot \Delta V_{m,j,k} + C_{m,j,k,a} \cdot \left[\frac{\Delta V_{m,j,k}}{\Delta t} - \tau \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_{m,j,k} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \gamma_{m,j,k} \cdot (G_{m,j,k}^{(U)} + G_{m+1,j,k}^{(U)} + G_{m,j,k}^{(V)} + G_{m,j+1,k}^{(V)} + G_{m,j,k}^{(W)} + G_{m,j,k+1}^{(W)}) \right] \right] \\
& + C_{m-1,j,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m-1,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(U)} \right] + C_{m+1,j,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m+1,j,k} \cdot G_{m+1,j,k}^{(U)} \right] \\
& + C_{m,j-1,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j-1,k} \cdot G_{m,j,k}^{(V)} \right] + C_{m,j+1,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j+1,k} \cdot G_{m,j+1,k}^{(V)} \right] \\
& + C_{m,j,k-1,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j,k-1} \cdot G_{m,j,k}^{(W)} \right] + C_{m,j,k+1,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j,k+1} \cdot G_{m,j,k+1}^{(W)} \right]
\end{aligned}$$

für $1 \leq m \leq n_U$; $1 \leq j \leq n_V$; $1 \leq k \leq n_W$

In dieser Gleichung erfolgt an den Rändern des Rechengebietes ein Zugriff auf Konzentrationen und Aktivitätskoeffizienten, die nicht definiert sind. Dies ist eine Folge der Begrenzung des Rechengebietes auf endliche Abmessungen und impliziert eine Annahme über den Stoffübergang an den Gebietsgrenzen. Diese Grenzen werden als dicht betrachtet, so daß kein gradientenbedingter Transport stattfinden kann⁴³.

⁴³Stattdessen kann durch die Einführung eines Quellterms in den Randzellen der Stoffübergang berücksichtigt werden. Diese Form der Begrenzung des Rechengebietes vereinfacht die numerische Umsetzung der Gleichung in ein Computerprogramm.

Die oben genannte Gleichung ist unter Berücksichtigung der folgenden Punkte mathematisch korrekt⁴⁴:

- Die außerhalb des Rechengebietes indizierten Konzentrationen werden nur mit innerhalb des Definitionsbereiches liegenden Transportfaktoren multipliziert.
- Diese Transportfaktoren auf den Rändern des Rechengebietes sind in den Gleichungen 35–37 definiert und haben immer den Wert 0.
- Die außerhalb des Rechengebietes indizierten Konzentrationen sind endliche Größen⁴⁵, so daß sie bei der Multiplikation mit den Transportfaktoren immer den Wert 0 ergeben.

7.1.3 Die Transportfaktoren im zylindrischen Rechengebiet

Die Transportfaktoren aus der Gleichung (32) werden analog zum vorangegangenen Kapitel wie folgt geschrieben:

$$G_{m,j,k}^{(r)} = \frac{4 \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot r_m^2 \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{im-1,j,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (r_{m+1}^2 - r_m^2) \cdot D_{m-1,j,k} + \gamma_{m-1,j,k} \cdot (r_m^2 - r_{m-1}^2) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $2 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_z$ (39)

$$G_{m,j,k}^{(r)} = 0$$

für $m = 1$ oder $m = n_r + 1$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_z$

$$G_{m,j,k}^{(\varphi)} = \frac{2 \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot \ln\left(\frac{r_{m+1}}{r_m}\right) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j-1,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot D_{m,j-1,k} + \gamma_{m,j-1,k} \cdot (\varphi_j - \varphi_{j-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $2 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_z$ (40)

$$G_{m,j,k}^{(\varphi)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $j = 1$ oder $j = n_\varphi + 1$; $1 \leq k \leq n_z$

$$G_{m,j,k}^{(z)} = \frac{(\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot (r_{m+1}^2 - r_m^2) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j,k-1}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (z_{k+1} - z_k) \cdot D_{m,j,k-1} + \gamma_{m,j,k-1} \cdot (z_k - z_{k-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $2 \leq k \leq n_z$ (41)

$$G_{m,j,k}^{(z)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $k = 1$ oder $k = n_z + 1$

⁴⁴Die angegebene algebraische Gleichung und die zugehörige Limitierung der Indizes wurde gewählt, um eine unnötige Komplizierung der numerischen Umsetzung zu vermeiden. Es ergeben sich keinerlei numerische Unterschiede, diese sind rein mathematischer Art.

⁴⁵In einem Computerprogramm werden bei einem Zugriff außerhalb der Feldgrenzen grundsätzlich endliche Variablen vorliegen, so daß die genannte Bedingung grundsätzlich erfüllt ist.

Diese Transportfaktoren werden bei zylindrischer Geometrie in die Gleichung (38) eingesetzt. Dabei werden die Koordinaten U , V und W durch die dreidimensionalen zylindrischen Koordinaten r , φ und z ersetzt.

7.1.4 Die Transportfaktoren im polaren Rechengebiet

Die Transportfaktoren aus der Gleichung (34) werden analog zum vorletzten Kapitel wie folgt geschrieben:

$$G_{m,j,k}^{(r)} = \frac{6 \cdot (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot (\cos \vartheta_k - \cos \vartheta_{k+1}) \cdot r_m^4 \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m-1,j,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (r_{m+1}^3 - r_m^3) \cdot D_{m-1,j,k} + \gamma_{m-1,j,k} \cdot (r_m^3 - r_{m-1}^3) \cdot D_{m,j,k}}$$

(42)

für $2 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_\vartheta$

$$G_{m,j,k}^{(r)} = 0$$

für $m = 1$ oder $m = n_r + 1$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_\vartheta$

$$G_{m,j,k}^{(\varphi)} = \frac{2 \cdot (r_{m+1} - r_m) \cdot \ln \left(\frac{\tan(\vartheta_{k+1}/2)}{\tan(\vartheta_k/2)} \right) \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j-1,k}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot D_{m,j-1,k} + \gamma_{m,j-1,k} \cdot (\varphi_j - \varphi_{j-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

(43)

für $1 \leq m \leq n_r$; $2 \leq j \leq n_\varphi$; $1 \leq k \leq n_\vartheta$

$$G_{m,j,k}^{(\varphi)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $j = 1$ oder $j = n_\varphi + 1$; $1 \leq k \leq n_\vartheta$

$$G_{m,j,k}^{(\vartheta)} = \frac{2 \cdot (r_{m+1} - r_m) \cdot (\varphi_{j+1} - \varphi_j) \cdot \sin \vartheta_k \cdot D_{m,j,k} \cdot D_{m,j,k-1}}{\gamma_{m,j,k} \cdot (\vartheta_{k+1} - \vartheta_k) \cdot D_{m,j,k-1} + \gamma_{m,j,k-1} \cdot (\vartheta_k - \vartheta_{k-1}) \cdot D_{m,j,k}}$$

(44)

für $1 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $2 \leq k \leq n_\vartheta$

$$G_{m,j,k}^{(\vartheta)} = 0$$

für $1 \leq m \leq n_r$; $1 \leq j \leq n_\varphi$; $k = 1$ oder $k = n_\vartheta + 1$

Diese Transportfaktoren werden bei polarer Geometrie in die Gleichung (38) eingesetzt. Dabei werden die Koordinaten U , V und W durch die dreidimensionalen polaren Koordinaten r , φ und ϑ ersetzt.

7.2 Numerische Lösung des Gleichungssystems

7.2.1 Diskussion der verschiedenen Lösungsverfahren

Das Gleichungssystem (Gl. 38) kann mittels verschiedener Algorithmen gelöst werden. Da es sich um ein lineares vollständig bestimmtes Gleichungssystem handelt, kann es mit verhältnismäßig geringem mathematischen Aufwand Schritt für Schritt gelöst werden. Diese Methode hat den entscheidenden Nachteil, daß die Zahl der erforderlichen Rechenoperationen exponentiell mit der Anzahl der Dimensionen des Problems wächst. Für ein eindimensionales Problem ist diese Lösung des Gleichungssystems trivial⁴⁶ und es existieren keine Alternativen. Für zwei- und besonders für dreidimensionale Rechnungen scheint die Anwendung einer iterativen Lösungsmethode viel sinnvoller. Diese Algorithmen sollen im folgenden ausführlich diskutiert werden.

Die Lösung des Gleichungssystems muß einmal für jeden Zeitpunkt durchgeführt werden. Zu einem bestimmten Zeitpunkt t sind bis auf die Konzentrationen alle Variablen im Gleichungssystem bekannt. Es handelt sich im einzelnen um die folgenden Größen:

- Der Zeitpunkt t und die Zeitschrittweite Δt .
- Geometrische Daten wie die Koordinaten und die Zellenvolumina $\Delta V_{m,j,k}$.
- Stoffspezifische Konstanten wie die Zerfallskonstante λ .
- Die Steuergröße für das Rechenverfahren τ .
- Die Konzentrationen $C_{m,j,k,a}$ vom letzten Zeitschritt.
- Stoffspezifische Daten wie die Diffusionskoeffizienten $D_{m,j,k}$ und die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{m,j,k}$. Diese Daten sind temperaturabhängig und bilden zusammen mit den geometrischen Daten die Transportfaktoren $G_{m,j,k}$.
- Die Quellterme $\dot{Q}_{m,j,k}'''$. Diese Quellterme enthalten möglicherweise Anteile, die zum iterativen Abgleich eines komplexen Systems dienen. Sie sind aber für den betrachteten Rechenschritt konstant.

Da alle Größen bekannt sind und die Anzahl der Gleichungen sowie die Anzahl der Volumenzellen identisch sind, kann das Gleichungssystem gelöst werden. Am einfachsten ist ein explizites Verfahren, bei dem die Variable τ den Wert 1 annimmt. In diesem Fall vereinfacht sich das Gleichungssystem (38) erheblich. Auf der linken Seite steht nur noch die gesuchte Konzentration $C_{m,j,k,n}$, die trivial aus allen anderen Größen berechnet werden kann.

⁴⁶Das Gleichungssystem kann in Matrizenschreibweise aufgestellt werden und führt auf eine Triagonalmatrix. Dann kann ein RL-Eliminationsalgorithmus verwendet werden, um das System zu lösen.

Der große Nachteil dieses Verfahrens besteht in der fehlenden Fernwirkung. Dies soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden. Unter der Annahme, daß die Konzentrationen $C_{m,j,k,a}$ im gesamten Rechengebiet gleich sind⁴⁷ und daß nur eine einzige Volumenzelle eine etwas abweichende Konzentration hat, werden bei der Berechnung der neuen Konzentrationswerte $C_{m,j,k,n}$ nur die unmittelbar benachbarten Volumenzellen die veränderte Konzentration berücksichtigen. Dies ist natürlich nicht exakt, und bei einer feineren zeitlichen Unterteilung, z.B. einer Halbierung der Zeitschrittweite und zwei durchgeführten Berechnungsschritten, wäre die Information bereits um je eine Zelle weitergerückt.

Es sollte also ein Verfahren angewendet werden, das deutlich unabhängiger von der gewählten Zeitschrittweite arbeitet. Zu diesem Zweck wurde in der Ableitung des Rechenverfahrens die Steuervariable τ eingeführt, die es ermöglicht, verschiedene Rechenverfahren zu wählen. Ein implizites Verfahren ergibt sich für $\tau = 0$. Diese Methode soll ebenfalls kurz an einem Beispiel erläutert werden:

Die Ausdehnung des Rechengebietes sei eindimensional, so daß nur eine Raumrichtung betrachtet zu werden braucht. In diesem Fall verkürzen sich die dreidimensionalen Felder unserer Berechnungsmethode auf eindimensionale Vektoren. Innerhalb des Gleichungssystems existieren nur Gleichungen, die auf je drei benachbarte Konzentrationen zugreifen, so daß sich das Gleichungssystem in Matrizenform schreiben läßt. Die Matrix ist dabei eine Tridiagonalmatrix, so daß sich das Gleichungssystem sehr effizient nach den Konzentrationen auflösen läßt. Ein Konzentrationssprung, wie er im vorangegangenen Beispiel angesetzt wurde, wirkt sich hier also direkt auf alle betrachteten Volumenzellen aus. Da die Lösung von Gleichungssystemen mit Tridiagonalmatrizen nur einen linear steigenden Rechenaufwand erfordert, ist die implizite Lösung im eindimensionalen Fall nicht einmal langsamer als die explizite Lösung.

7.2.2 Vereinfachung der Schreibweise

Die Gleichung (38) soll zunächst unter Einführung einiger neuer Variablen zusammengefaßt werden. Da grundsätzlich alle Größen auf der rechten Seite bekannt sind, können sie in einem Feld $R_{m,j,k}$ abgelegt werden.

⁴⁷ Gleiche Stoffeigenschaften in allen Volumenzellen müssen in diesem Beispiel wegen der Aktivitätskoeffizienten vorausgesetzt werden.

$$\begin{aligned}
R_{m,j,k} = & \dot{Q}_{m,j,k}''' \cdot \Delta V_{m,j,k} + C_{m,j,k,a} \cdot \left[\frac{\Delta V_{m,j,k}}{\Delta t} - \tau \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_{m,j,k} \right. \right. \\
& + \gamma_{m,j,k} \cdot (G_{m,j,k}^{(U)} + G_{m+1,j,k}^{(U)} + G_{m,j,k}^{(V)} + G_{m,j+1,k}^{(V)} + G_{m,j,k}^{(W)} + G_{m,j,k+1}^{(W)}) \left. \right] \left. \right] \\
& + C_{m-1,j,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m-1,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(U)} \right] + C_{m+1,j,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m+1,j,k} \cdot G_{m+1,j,k}^{(U)} \right] \\
& + C_{m,j-1,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j-1,k} \cdot G_{m,j,k}^{(V)} \right] + C_{m,j+1,k,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j+1,k} \cdot G_{m,j+1,k}^{(V)} \right] \\
& + C_{m,j,k-1,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j,k-1} \cdot G_{m,j,k}^{(W)} \right] + C_{m,j,k+1,a} \cdot \left[\tau \cdot \gamma_{m,j,k+1} \cdot G_{m,j,k+1}^{(W)} \right]
\end{aligned} \tag{45}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

Die eckig geklammerten Faktoren zu den Konzentrationen auf der linken Seite der Gleichung (38) werden ebenfalls als Felder abgelegt. Das Feld $H_{m,j,k}$ enthält die Faktoren zu $C_{m,j,k,n}$.

$$\begin{aligned}
H_{m,j,k} = & \left[\frac{\Delta V_{m,j,k}}{\Delta t} + (1 - \tau) \cdot \left[\lambda \cdot \Delta V_{m,j,k} \right. \right. \\
& + \gamma_{m,j,k} \cdot (G_{m,j,k}^{(U)} + G_{m+1,j,k}^{(U)} + G_{m,j,k}^{(V)} + G_{m,j+1,k}^{(V)} + G_{m,j,k}^{(W)} + G_{m,j,k+1}^{(W)}) \left. \right] \left. \right]
\end{aligned} \tag{46}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

Die Felder $N_{m,j,k}^{(\dots)}$ enthalten die anderen eckig eingeklammerten Faktoren.

$$N_{m,j,k}^{(U\ominus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m+1,j,k}^{(U)} \right] \tag{47}$$

$$N_{m,j,k}^{(U\oplus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(U)} \right] \tag{48}$$

$$N_{m,j,k}^{(V\ominus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m,j+1,k}^{(V)} \right] \tag{49}$$

$$N_{m,j,k}^{(V\oplus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(V)} \right] \tag{50}$$

$$N_{m,j,k}^{(W\ominus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m,j,k+1}^{(W)} \right] \tag{51}$$

$$N_{m,j,k}^{(W\oplus)} = - \left[(1 - \tau) \cdot \gamma_{m,j,k} \cdot G_{m,j,k}^{(W)} \right] \tag{52}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

Die Gleichung (38) kann damit in ihrer vorläufig einfachsten Form geschrieben werden.

$$\begin{aligned}
 C_{m,j,k,n} \cdot H_{m,j,k} &+ C_{m-1,j,k,n} \cdot N_{m-1,j,k}^{(U\ominus)} + C_{m+1,j,k,n} \cdot N_{m+1,j,k}^{(U\oplus)} \\
 &+ C_{m,j-1,k,n} \cdot N_{m,j-1,k}^{(V\ominus)} + C_{m,j+1,k,n} \cdot N_{m,j+1,k}^{(V\oplus)} \\
 &+ C_{m,j,k-1,n} \cdot N_{m,j,k-1}^{(W\ominus)} + C_{m,j,k+1,n} \cdot N_{m,j,k+1}^{(W\oplus)} \\
 &= R_{m,j,k}
 \end{aligned} \tag{53}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

In diesem Gleichungssystem wurden alle Terme so zusammengefaßt, daß man die einfache Form leicht erkennen kann. Die Konzentration in einer Volumenzelle hängt jeweils von den sechs Nachbarzellen ab. Deren Konzentrationen hängen ihrerseits wieder von sechs Nachbarzellen ab, so daß sich ein großes Gleichungssystem vom Rang der Gesamtzahl an Volumenzellen ergibt. Bei einem modifizierten Indexschema, bei dem die Zellen nur noch durch einen einzigen Index gekennzeichnet werden, ergibt sich ein Gleichungssystem, dessen Matrix sieben belegte Diagonalen aufweist. Ein solches Indexschema wäre z.B.:

$$l = m + (j - 1) \cdot n_U + (k - 1) \cdot n_U \cdot n_V$$

Dies ist jedoch wegen des nichtlinearen Rechenaufwandes sowie dem erforderlichen Platz zur Speicherung von Zwischenergebnissen beim Eliminationsprozess nicht praktikabel. Im folgenden soll ein speziell entwickeltes iteratives Rechenverfahren vorgestellt werden, welches optimal an das Diffusionsproblem angepaßt ist. Ein wesentlicher Vorteil besteht in der Möglichkeit, die Rechnung für bestimmte bevorzugte Raumrichtungen optimal anzupassen.

7.2.3 Das iterative Lösungsverfahren

Stellt man das Gleichungssystem (53) so um, daß auf der linken Seite nur noch die Konzentrationsabhängigkeiten in einer Raumrichtung bestehen bleiben, erhält man eine Anzahl von Untergleichungssystemen, die jeweils für sich sehr schnell mit dem Algorithmus für Tridiagonalsysteme gelöst werden können. Das erlaubt eine Iteration über das Gesamtsystem, bis eine gültige Lösung für alle Konzentrationswerte gefunden ist.

Zunächst soll das Verfahren für die Raumrichtung (U) vorgestellt werden. Eine Übertragung auf die anderen Koordinatenrichtungen ist trivial.

Ein Teil der linken Seite des Gleichungssystems (53) wird auf die rechte Seite gebracht, die nun durch das Feld $P_{m,j,k}^{(U)}$ ausgedrückt wird.

$$\begin{aligned}
 P_{m,j,k}^{(U)} &= R_{m,j,k} - C_{m,j-1,k,n} \cdot N_{m,j-1,k}^{(V\ominus)} - C_{m,j+1,k,n} \cdot N_{m,j+1,k}^{(V\oplus)} \\
 &- C_{m,j,k-1,n} \cdot N_{m,j,k-1}^{(W\ominus)} - C_{m,j,k+1,n} \cdot N_{m,j,k+1}^{(W\oplus)}
 \end{aligned}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

Das Feld $P_{m,j,k}^{(U)}$ stellt für einen Iterationsschritt die rechte Seite des vereinfachten Gleichungssystems dar. Für jeden Iterationsschritt ist $P_{m,j,k}^{(U)}$ aus der rechten Seite $R_{m,j,k}$, den Feldern $H_{m,j,k}$ und $N_{m,j,k}^{(\dots)}$ sowie den Konzentrationen aus dem letzten Iterationsschritt neu zu berechnen. Da diese temporären (iterativen) Konzentrationen in die Berechnung mit eingehen, kann nach einigen Iterationsschritten die endgültige Lösung für alle Konzentrationen ermittelt werden.

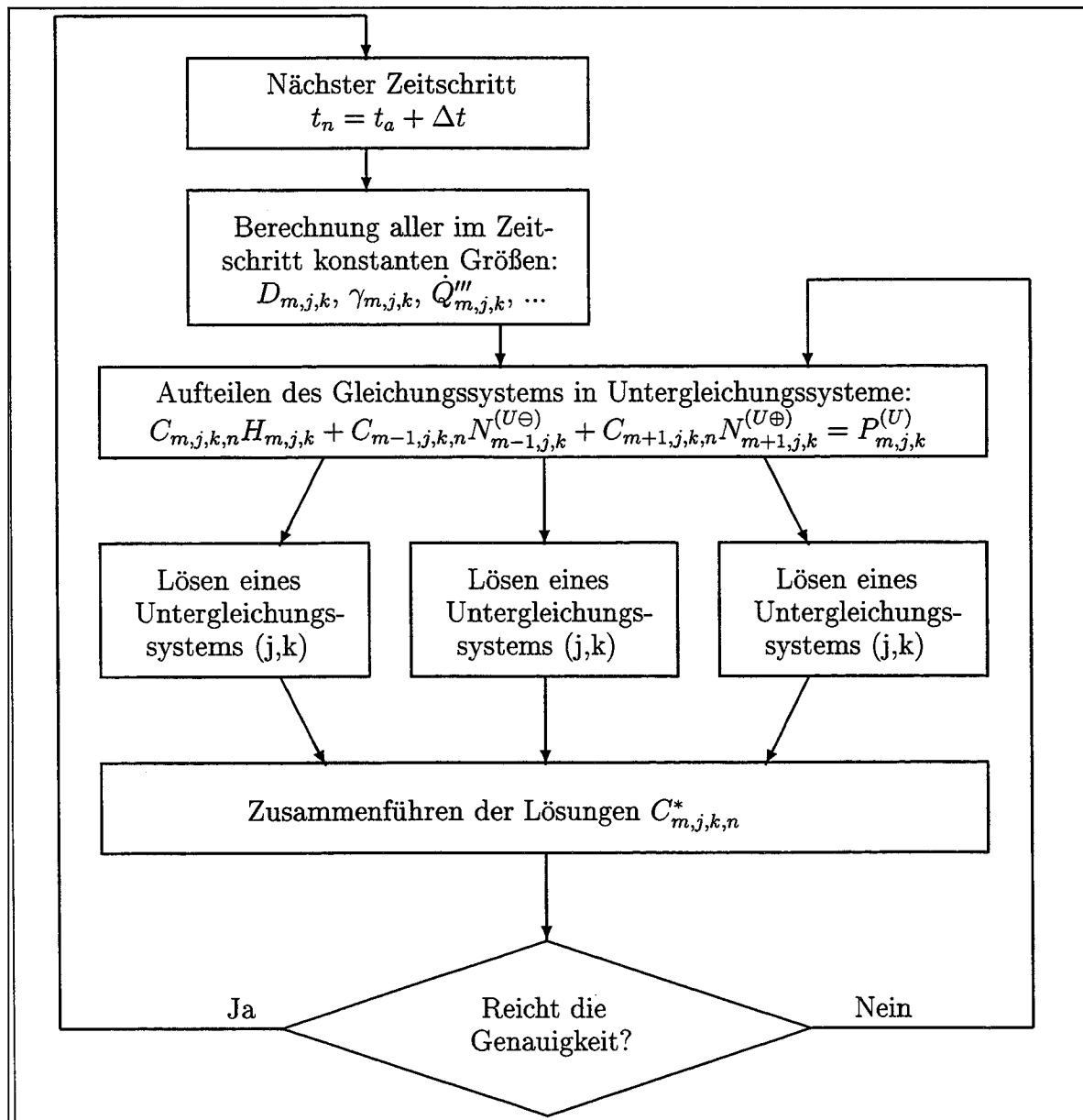


Abbildung 17: Flußdiagramm für die numerische Berechnung der Konzentrationen $C_{m,j,k,n}$ in der Vorzugsrichtung U innerhalb eines Zeitschrittes Δt

Die Lösung des vereinfachten Gleichungssystems

$$C_{m,j,k,n} \cdot H_{m,j,k} + C_{m-1,j,k,n} \cdot N_{m-1,j,k}^{(U\ominus)} + C_{m+1,j,k,n} \cdot N_{m+1,j,k}^{(U\oplus)} = P_{m,j,k}^{(U)}$$

$$\text{für } 1 \leq m \leq n_U ; 1 \leq j \leq n_V ; 1 \leq k \leq n_W$$

erfolgt durch die Anwendung eines Algorithmus für Gleichungssysteme mit Tridiagonalmatrizen. Da das vereinfachte Gleichungssystem keine Austauschterme in die beiden Raumrichtungen y und z berücksichtigt, existieren $n_y \cdot n_z$ unabhängige Untergleichungssysteme, die simultan⁴⁸ gelöst werden können (Vgl. Abb. 17).

Nach der Lösung der unabhängigen Untergleichungssysteme im ersten Iterationsschritt liegen Konzentrationswerte für alle Volumenzellen des Rechengebietes vor, die zunächst keinen Austausch in die beiden anderen Raumrichtungen berücksichtigen. Mit Hilfe dieser Konzentrationen wird deshalb die rechte Seite $P_{m,j,k}^{(U)}$ neu berechnet und ein weiterer Iterationsschritt eingeleitet. Auf diese Art und Weise werden die Abhängigkeiten in den beiden anderen Raumrichtungen eingebaut. Eine Wiederholung der Iterationsschritte führt auf eine endgültige Lösung für das vollständige Gleichungssystem, da die jeweils ermittelten Konzentrationswerte auf die richtige Lösung hin konvergieren.

Für die beiden anderen Raumrichtungen können analoge iterative Lösungsverfahren unter Verwendung der Felder $P_{m,j,k}^{(V)}$ und $P_{m,j,k}^{(W)}$ aufgestellt werden. Es ist sogar möglich, die verschiedenen Iterationsschritte mit den drei unterschiedlichen Iterationsrichtungen zu kombinieren, was sich jedoch als nicht sinnvoll erwiesen hat, da eine solche Kombination schwächer konvergiert als eine einfache Iteration für eine einzelne bevorzugte Raumrichtung. Das Verfahren konvergiert bei zylindrischer und polarer Geometrie schlechter als bei kartesischer Geometrie, da die Volumina der Zellen in der Nähe des Mittelpunkts sehr klein werden und im geometrischen Zentrum eine Extremstelle liegt. Es empfiehlt sich, bei diesen Geometrien die radiale Richtung Schritt für Schritt zu lösen und die Iteration über die Winkelrichtungen bzw. z -Koordinate durchzuführen.

⁴⁸Diese Aufspaltung in voneinander unabhängig zu lösende lineare Gleichungssysteme erlaubt außerdem den Einsatz massiv paralleler Rechner, falls solche eingesetzt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde diese Option nicht weiter verfolgt, da keine Parallelrechner zur Verfügung standen und die vorgestellten Rechenbeispiele auf herkömmlichen Rechnern verarbeitet werden können.

7.3 Einbau von Randbedingungen

7.3.1 Quellterme

Das in den letzten Kapiteln vorgestellte Rechenverfahren ist in der vorliegenden Form nur für "dichte" Rechengebiete definiert, das heißt, daß kein Stoffübergang durch die Grenzflächen stattfindet. Diese Aussage betrifft allerdings nur die Grenzflächen des mathematischen Modells, nicht aber das physikalische Modell, welches schon in den Differentialgleichungen beliebige Quellterme erlaubt. Diese Quellterme sind als volumenbezogene Größen definiert und beschreiben die "Erzeugung" von Spaltprodukten innerhalb diskreter Volumenzellen. Dies sind insbesondere der Zerfall von Vorläufernukliden und die Produktion durch Spaltung, aber auch Nebeneffekte wie anders geartete Transportmechanismen (z.B. Recoil).

Die Quellterme können um einen Austauschterm erweitert werden, der in den Randzellen des Rechengebietes verwendet wird und den Transport über die Grenzfläche hinweg beschreibt. Dies ist zulässig, solange die äußeren Volumenzellen hinreichend klein und "flach" sind, d. h., solange kein wesentlicher Unterschied in volumen- und flächenbezogenem Spaltprodukttransport besteht. Diese speziellen Quellterme werden, da sie den allgemeinen Quellen zugeordnet sind, keiner zeitlichen Verlaufsbewertung unterzogen (Faktor τ).

7.3.2 Fixierte Konzentrationen

Für viele Rechengebiete ist die Kenntnis eines Quellterms auf der Oberfläche nicht ausreichend. Im Gegenteil, oft ist der Quellterm die gesuchte Größe zu einer bekannten Außenkonzentration. Eine solche Situation kann durch eine einfache Modifikation des numerischen Modells simuliert werden.

Dies soll zunächst am Beispiel des eindimensionalen Modells vorgeführt werden. In diesem Fall können die Gleichungen in Matrizenform geschrieben werden.

$$\begin{pmatrix} H_1 & N_2^{(U\oplus)} & 0 & \dots & 0 \\ N_1^{(U\ominus)} & H_2 & N_3^{(U\oplus)} & \ddots & \vdots \\ 0 & N_2^{(U\ominus)} & H_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & N_{N_U}^{(U\oplus)} \\ 0 & \dots & 0 & N_{N_U-1}^{(U\ominus)} & H_{n_U} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{1,n} \\ C_{2,n} \\ C_{3,n} \\ \vdots \\ C_{n_U,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ R_{n_U} \end{pmatrix} \quad (54)$$

Dieses Gleichungssystem kann in folgender Form modifiziert werden, um in den Volumenzellen 1 und n_U Konzentrationen vorzugeben:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ N_1^{(U\ominus)} & H_2 & N_3^{(U\oplus)} & \ddots & \vdots \\ 0 & N_2^{(U\ominus)} & H_3 & \ddots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & N_{n_U}^{(U\oplus)} \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{1,n} \\ C_{2,n} \\ C_{3,n} \\ \vdots \\ C_{n_U,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1^{(fix)} \\ R_2 \\ R_3 \\ \vdots \\ C_{n_U}^{(fix)} \end{pmatrix} \quad (55)$$

Dabei werden die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} C_{1,n} \cdot H_1 + C_{2,n} \cdot N_2^{(U\oplus)} &= R_1 \\ C_{n_U,n} \cdot H_{n_U} + C_{n_U-1,n} \cdot N_{n_U-1}^{(U\ominus)} &= R_{n_U} \end{aligned}$$

durch implizite Zuweisungen

$$\begin{aligned} C_{1,n} &= C_1^{(fix)} \\ C_{n_U,n} &= C_{n_U}^{(fix)} \end{aligned}$$

ersetzt. Die resultierenden Quellterme können dann nach der Lösung des Gleichungssystems durch folgende Beziehungen ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_1'''^{(fix)} &= C_{1,n} \cdot H_1 + C_{2,n} \cdot N_2^{(U\oplus)} - R_1 \\ \dot{Q}_{n_U}'''^{(fix)} &= C_{n_U,n} \cdot H_{n_U} + C_{n_U-1,n} \cdot N_{n_U-1}^{(U\ominus)} - R_{n_U} \end{aligned}$$

Bei den meisten realen Rechengebieten muß nur eine der beiden Ersetzungen vorgenommen werden.

Der gleiche Ansatz kann für die anderen Koordinatenrichtungen analog durchgeführt werden. Bei mehrdimensionalen Rechnungen sind die Ersetzungen komplizierter, da nicht nur eine sondern viele Volumenzellen am Rand des Rechengebietes liegen. Da das Gleichungssystem aber immer vollständig bestimmt ist, können die ersetzten Gleichungen zur Ermittlung einer gleichen Anzahl von Quelltermen herangezogen werden und erlauben beliebige Kopplungen von Rechengebieten selbst unterschiedlich dimensionierter Diskretisierungen.

7.3.3 Iterative Kombination von Rechengebieten

Ein gutes Beispiel für die iterative Kombination von Rechengebieten ist die Kopplung von eindimensionalen Freisetzungsberechnungen aus Coated Particles und mehrdimensionalen Rechnungen im Matrixmaterial des Brennelementes. Für jede der Volumenzellen im Matrixmaterial ist ein Quellterm $\dot{Q}_{m,j,k,n}'''^{(CP)}$ definiert (der zusammen mit allen anderen möglichen Quellen in $\dot{Q}_{m,j,k}'''$ enthalten ist), der den Übergang von Spaltprodukten aus den Coated Particles ins Matrixmaterial beschreibt. Er wird iterativ ermittelt.

Zunächst wird eine vorläufige Annahme getroffen, z.B. mit Hilfe der Quellterme $\dot{Q}_{m,j,k,a}^{(CP)}$ aus dem letzten Zeitschritt. Dann wird die Konzentrationsverteilung im Matrixmaterial abhängig von diesen Quelltermen berechnet. Diese Konzentrationen müssen örtlich auch auf der Oberfläche der Coated Particles vorliegen, so daß eine erste Annahme über die Außenkonzentration der Coated Particles vorliegt. Dies erlaubt eine Neuberechnung der Quellterme $\dot{Q}_{m,j,k,n}^{(CP)}$ aus den Coated Particles, die iterativ in die neue Berechnung der Konzentrationsverteilung im Matrixmaterial eingehen. Sobald die Konzentrationen und Quellterme miteinander abgeglichen sind, ist eine gültige Lösung für das mehrdimensionale Matrixmodell und das eindimensionale Coated-Particle-Modell ermittelt.

Solche Rechnungen sind ausgesprochen zeitintensiv, da große mehrdimensionale Gleichungssysteme iterativ gelöst werden müssen und eine weitere äußere Iteration über die Quellterme aus den Coated Particles erforderlich ist. Bei genügend kleinen Zeitschritten kann auf die äußere Iteration im Einzelfall verzichtet werden, indem man die Quellterme $\dot{Q}_{m,j,k,n}^{(CP)}$ aus den Konzentrationswerten des letzten Zeitpunktes ermittelt. Dabei ist zu prüfen, ob die dadurch verursachte kombinierte Iteration ausreichend konvergiert.

8 Berechnung der Spaltproduktfreisetzung

8.1 Simulation von Poren in der SiC-Schicht

Das in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte numerische Modell kann zur Berechnung des Spaltprodukttransportes durch eine Pore in der SiC-Beschichtung eines HTR-Brennelementes verwendet werden. Solche Poren können Herstellungsdefekte sein oder aber auch durch mechanische Belastungen verursacht werden.

Die Rechnungen zeigen entscheidende Zusammenhänge zwischen Geometrie und diffusivem Transport. Ein wesentliches Ergebnis der Rechnungen ist die lineare Abhängigkeit der Freisetzung vom Radius der Pore sowie auch von der Zeit. Dieser Effekt soll in diesem Kapitel ausführlich untersucht und dargestellt werden.

8.2 Modellbildung und Diskussion der Vereinfachungen

Die Vereinfachungen bei der Modellierung des Brennelementes mit einer SiC-Beschichtung sollen im folgenden ausführlich diskutiert werden. Um das Verständnis der Transportphänomene zu erleichtern (und auch teilweise aufgrund fehlender experimenteller Daten) wurde auf viele der programmtechnisch möglichen Effekte verzichtet.

- Die Pore wird als ein zylindrisches Loch in der SiC-Beschichtung des Brennelementes betrachtet. Dies erlaubt die Verwendung eines zweidimensionalen Rechnernetzes bei dem die Pore auf der Kegelwinkelachse des polaren Koordinatensystems liegt.
- Die Geometrie der Pore verändert sich im Laufe der Zeit nicht. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da Poren entweder durch die Herstellung oder durch mechanische Defekte verursacht werden und nicht durch physikalische oder chemische zeitabhängige Phänomene.

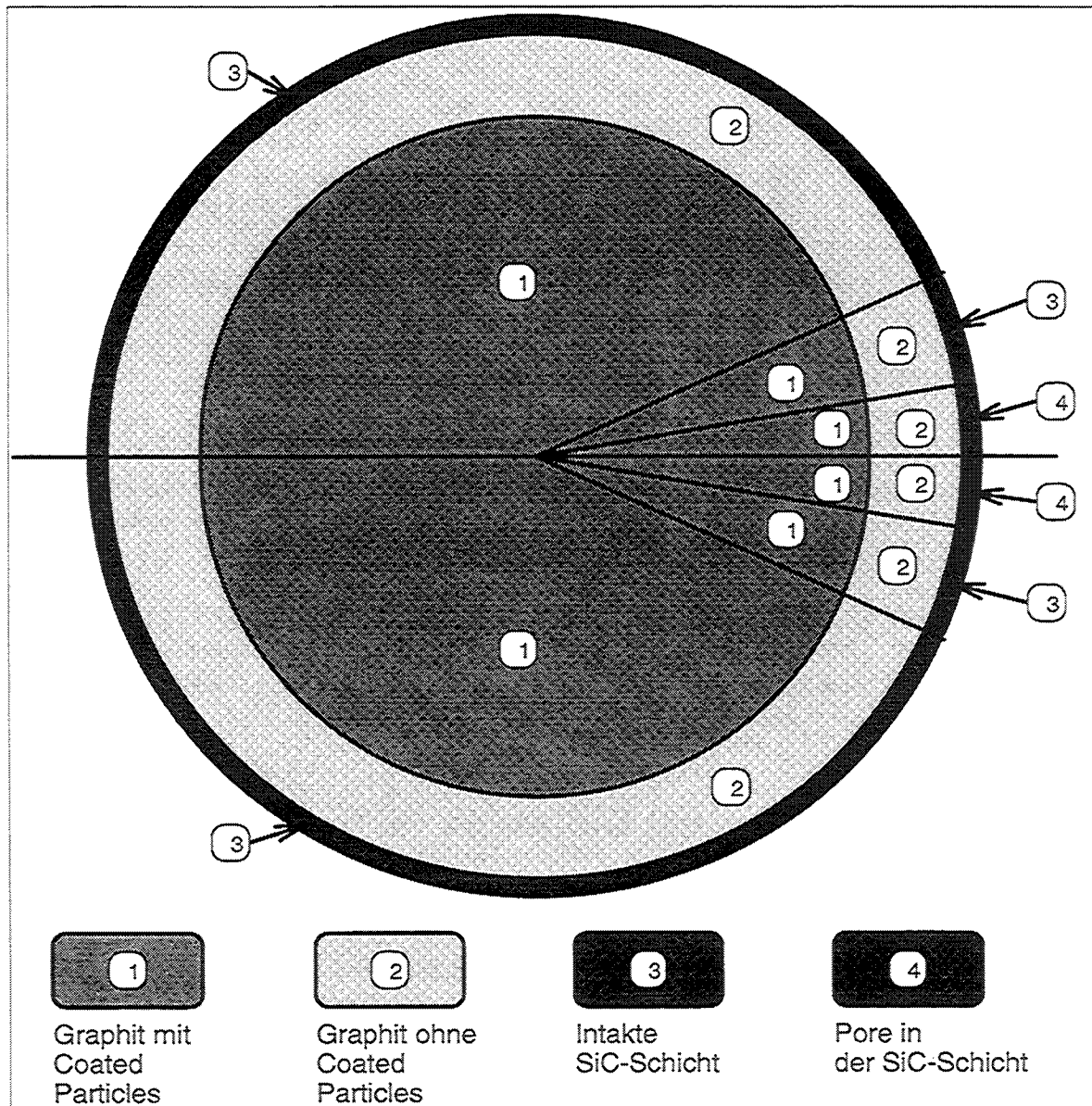


Abbildung 18: Diskretisierung einer Pore in der SiC-Schicht

- Die chemischen Eigenschaften innerhalb der Materialien ändern sich nur mit dem Ort, nicht aber mit der Zeit. Die Diffusionskoeffizienten sind konzentrationsunabhängig und Lösungseffekte können wegen der fehlenden Datenbasis nicht berücksichtigt werden.
- Das Innere der Pore wird als durchlässiges Material mit einem hohen Diffusionskoeffizienten modelliert. Dies erlaubt den Transport von Spaltprodukten aus dem Graphit in die Pore ohne Veränderung des mathematischen Modells oder der Randbedingungen innerhalb des definierten Rechengebietes.
- Die Diffusion durch die intakte SiC-Beschichtung des Brennelementes ist so langsam, daß sie praktisch keine Rolle für das Freisetzungsverhalten von Spaltprodukten spielt.
- Die Temperatur bleibt im Verlauf der Rechnung konstant. Diese Bedingung ist erforderlich, um übersichtliche Ergebnisse für allgemeine Aussagen treffen zu können. Generell kann die Temperatur örtlich und zeitlich variiert werden, und ihr Einfluß auf die Diffusionskoeffizienten verändert die Freisetzung von Spaltprodukten erheblich. Dies ist aber nur für die Modellierung spezieller Experimente sinnvoll und soll hier nicht weiter betrachtet werden.
- Die Ausgangsbedingungen für die Rechnung sollen einfach und übersichtlich sein, um generelle Aussagen über die Freisetzung treffen zu können. Eine sinnvolle Annahme für die Ausgangskonzentrationen im Brennelement ist eine gleichmäßige Verteilung von Spaltprodukten im Brennelement und eine darauffolgende Freisetzung in das umgebende Heliumgas.
- Bei den betrachteten Temperaturen findet eine nennenswerte Freisetzung von Spaltprodukten aus den Coated Particles in das umgebende Matrixgraphit nicht statt⁴⁹. Der kleine Bruchteil austretender Spaltprodukte verteilt sich gleichmäßig im Brennelement.
- Der Quellterm auf der Oberfläche der Pore, der die Freisetzung von Spaltprodukten beschreibt, wird nahezu ausschließlich durch den Transport von Spaltprodukten im Graphit bestimmt. Die absolute Konzentration auf der Porenoberfläche spielt dagegen keine Rolle. Dies erlaubt die Fixierung der Außenkonzentrationen auf einem niedrigen Niveau und stellt eine unendliche Senke dar. Prinzipiell lassen sich verschiedene Randbedingungen aufstellen, z.B. eine Sorption auf dem Graphit in der Pore, aber die vorhandenen Daten reichen für eine zuverlässige Aussage nicht aus. Die Annahme einer unendlichen Senke ist konservativ und führt zu guten Ergebnissen.
- Die Rechnung wird für die halbe Querschnittsfläche des Brennelementes durchgeführt. Die Aufteilung des Rechengebietes erfolgt nach Abb. 18. Zur feineren

⁴⁹Insbesondere während der kurzen betrachteten Zeiträume wird nur ein geringer Anteil der Spaltprodukte zur Konzentration im Matrixgraphit beitragen.

geometrischen Einteilung wurde eine Einflußzone definiert. Sie stellt einen Kegel dar, in dem die Diskretisierung aufgrund der zu erwartenden Gradienten deutlich feiner aufgeteilt werden muß. Der innere Kegel dient zur Darstellung der Pore, die im polaren Koordinatensystem durch den Schnittpunkt des Kegels mit der SiC-Schale definiert ist. Dies ist aufgrund der Entfernung zum Kugelmittelpunkt näherungsweise ein Zylinder.

- Die Materialeigenschaften sind in den verschiedenen Bereichen des Rechengebietes unterschiedlich. Die verschiedenen Materialeigenschaften sind durch die Nummern 1 bis 4 in der Abb. 18 charakterisiert.

8.3 Auswertung der Rechnungen

Die durchgeführten Simulationsrechnungen verdeutlichen ein interessantes Transportphänomen: Der Freisetzungsverlauf der Spaltprodukte ist im wesentlichen linear mit dem Radius der Poren und linear mit der Zeit. Dies soll im folgenden anhand der Abbildungen 19 bis 26 ausführlich diskutiert werden.

Die Abbildungen 19 und 20 stellen den Freisetzungsverlauf von Cäsium bei 1600°C für unterschiedliche Porenradien dar. Der Zeitraum von 14 Tagen wurde gewählt, um einen ausreichenden Prozentsatz an Spaltprodukten freizusetzen. Alle Freisetzungsraten werden in Prozent der anfänglich im Matrixgraphit enthaltenen Spaltprodukte angegeben⁵⁰. Die Freisetzung ist offensichtlich linear über der Zeit, aber auch linear über dem Porenradius. Dies geht insbesondere aus der Abbildung 26 hervor.

Die Abhängigkeit der Freisetzung von der Temperatur (bzw. von dem Diffusionskoeffizienten) kann der Abbildung 23 entnommen werden. Man kann leicht sehen, welchen großen Einfluß die Temperatur auf den Transport hat. Bei logarithmischer Auftragung wird dies sogar noch deutlicher (Vgl. Abb. 27). Die dargestellten Kurvenscharen lassen sich parametrisieren so daß ein Vergleich mit einem analytischen Modell möglich wird.

Ein Porenradius von mehr als 500 μm ist ausgesprochen unrealistisch. Die entsprechenden Rechnungen mit Radien über 500 μm wurden nur durchgeführt, um den nichtlinearen Freisetzungsverlauf zu Beginn der Rechnungen besser erklären zu können. In der Abbildung 19 kann man den zeitlich und geometrisch linearen Freisetzungsverlauf während langer Zeitintervalle deutlich erkennen. Die anfänglich höhere Freisetzungsrate (Vgl. Abb. 20) nimmt offensichtlich nach kurzer Zeit einen konstanten Wert an.

Die Abbildung 21 stellt den Freisetzungsverlauf während der ersten drei Stunden bei Radien $> 500 \mu\text{m}$ dar. Die Freisetzung ist hier bei großen Porendurchmessern keinesfalls linear mit dem Porenradius. Bei Betrachtung der Konzentrationsverläufe im

⁵⁰Die Spaltprodukte, die in den Coated Particles eingeschlossen sind, werden nicht berücksichtigt, d.h. daß die Spaltprodukte im wesentlichen aus der natürlichen Urankonzentration im Matrixgraphit resultieren. Ein typischer Konzentrationswert für Cäsium ist in diesem Fall 10^{20} Atome je Kubikmeter. Aufgrund der langen Halbwertszeit von Cäsium kann der Zerfall vernachlässigt werden.

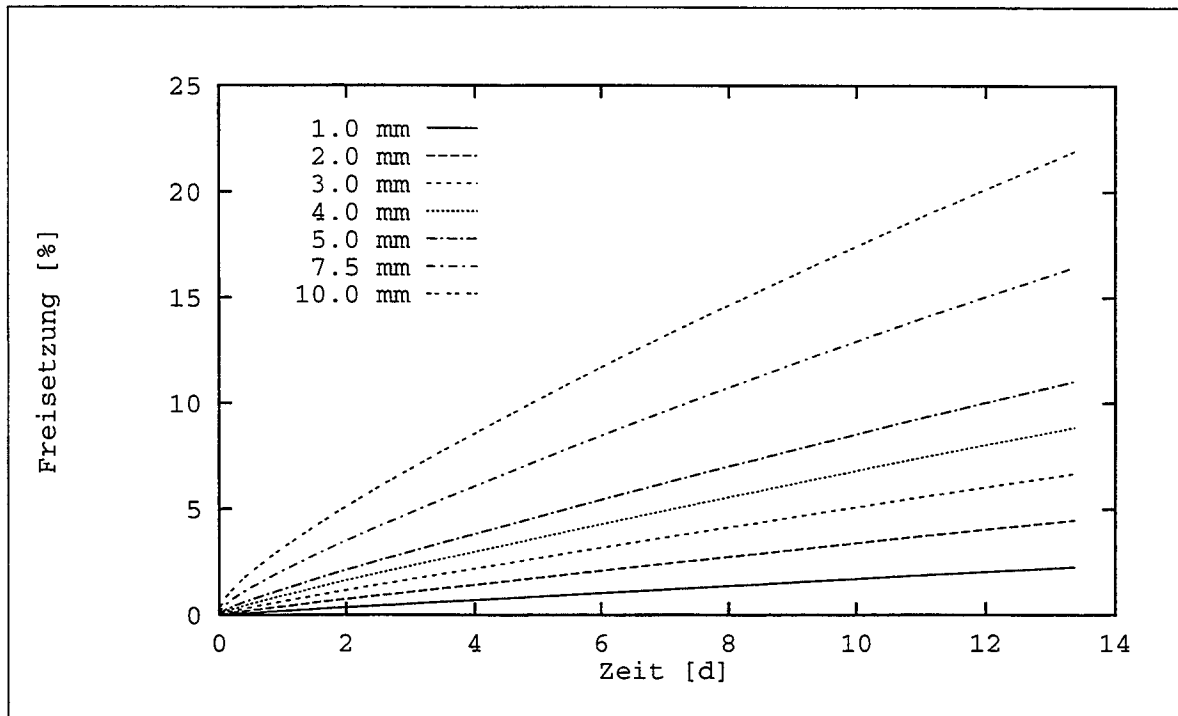


Abbildung 19: Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 1 mm bis 10 mm innerhalb von 14 Tagen

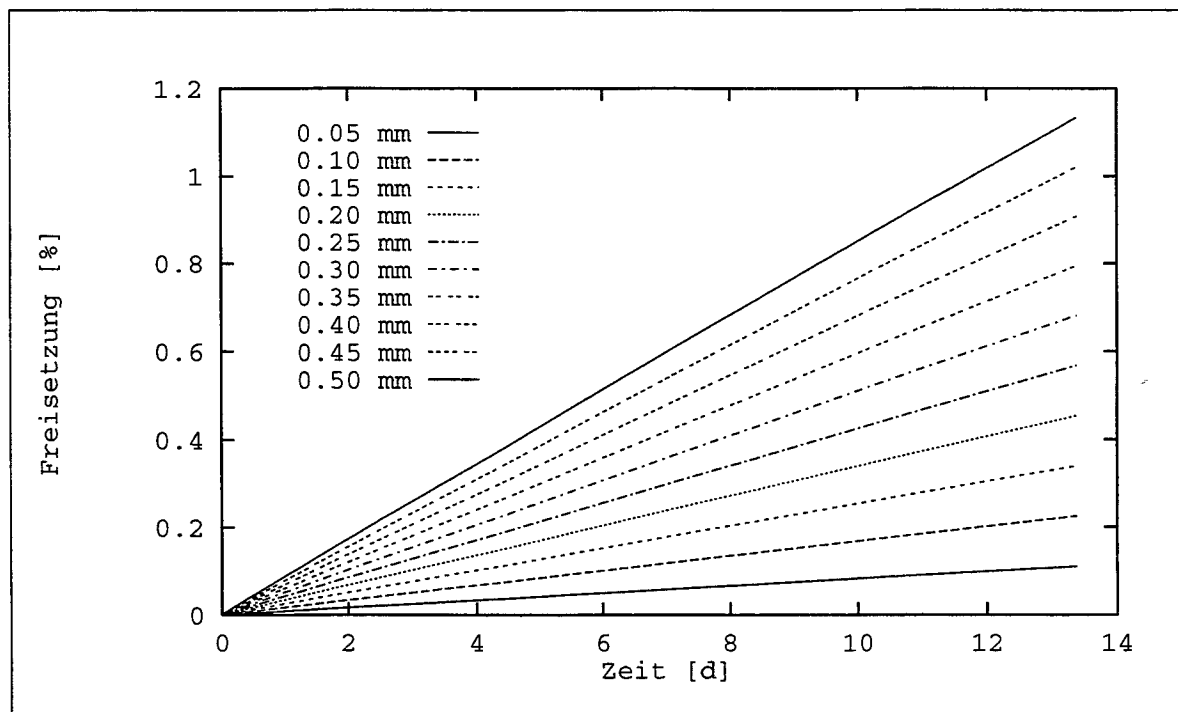


Abbildung 20: Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 50 µm bis 500 µm innerhalb von 14 Tagen

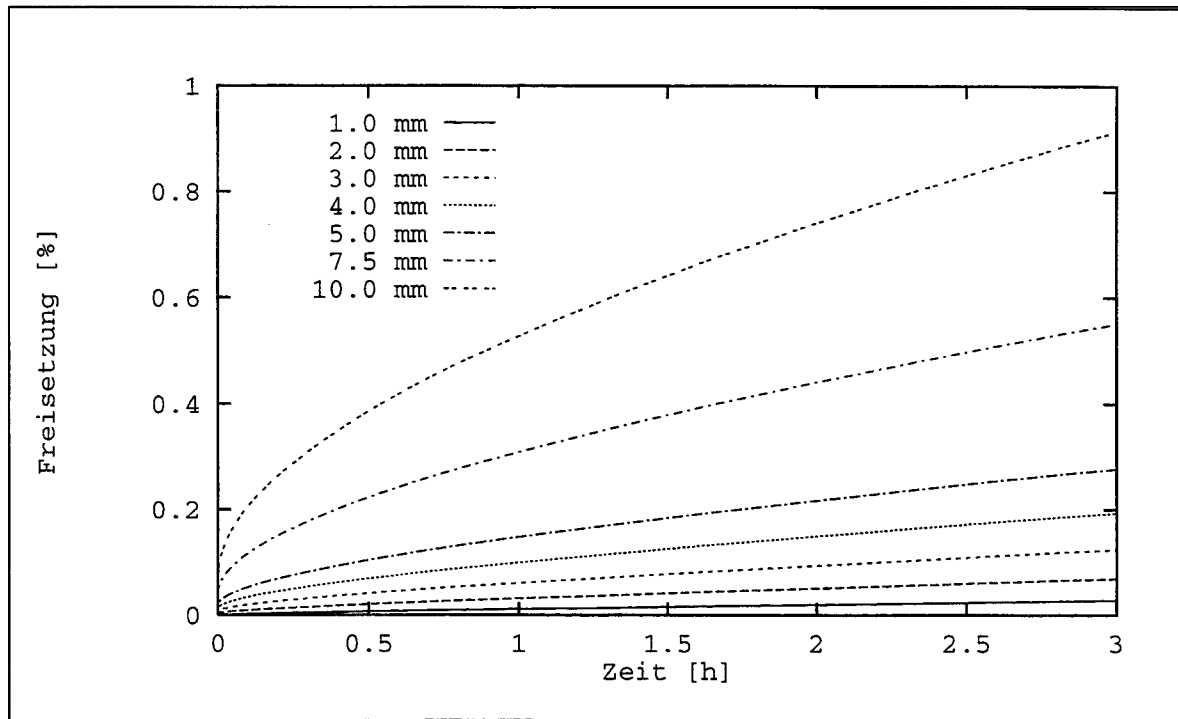


Abbildung 21: Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 1 mm bis 10 mm innerhalb von 3 Stunden

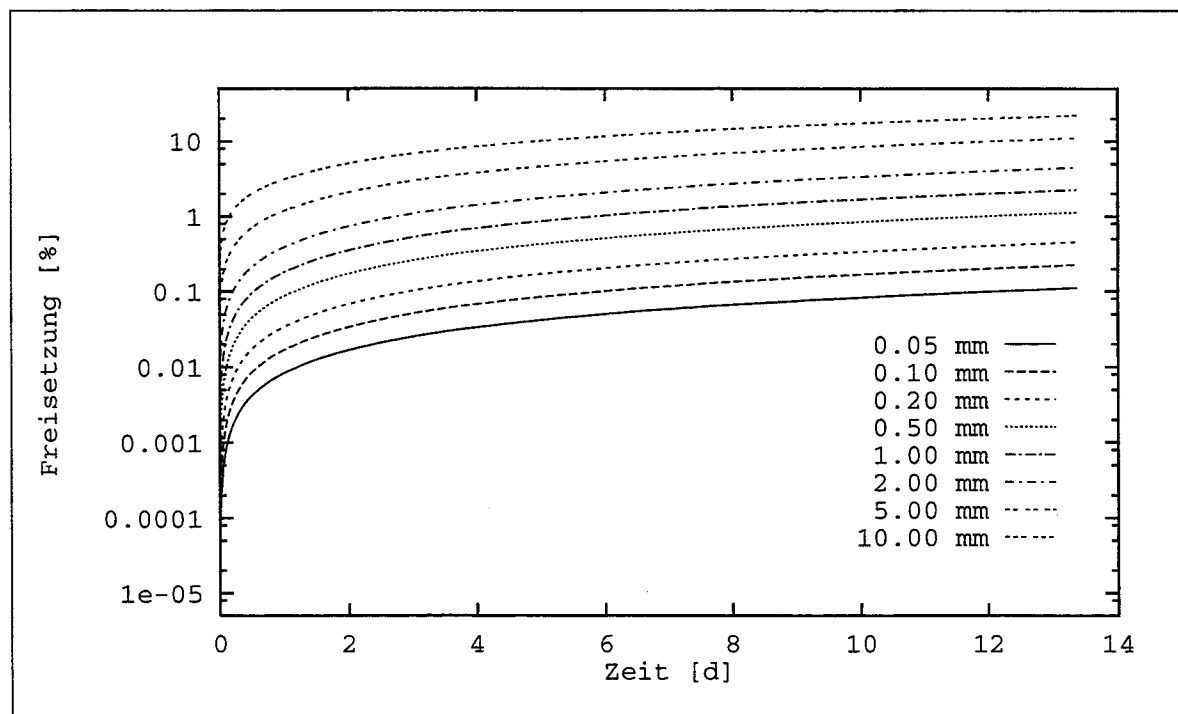


Abbildung 22: Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 50 μm bis 10 mm innerhalb von 14 Tagen in logarithmischer Darstellung

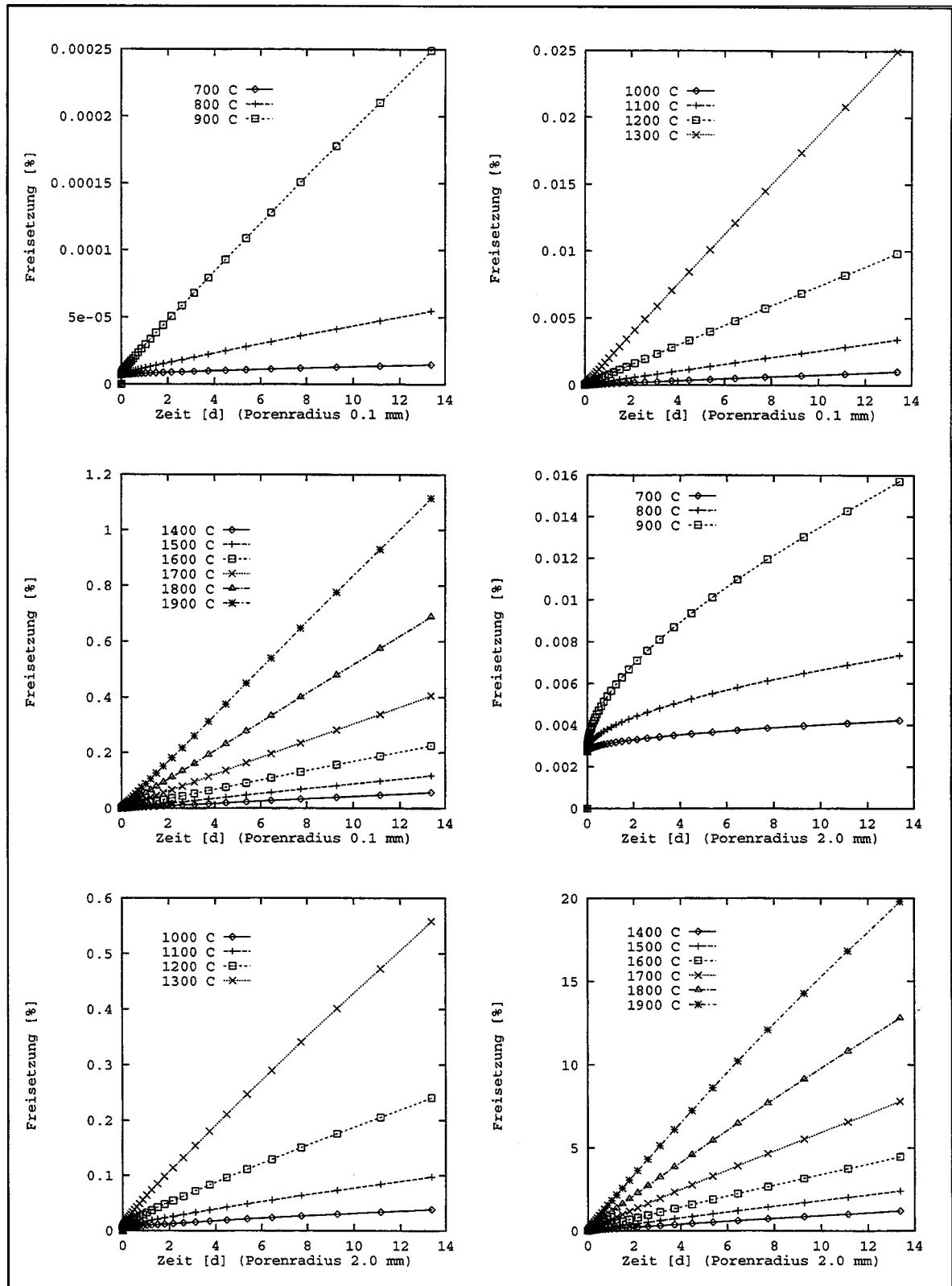


Abbildung 23: Freisetzung von Cäsium aus dem Brennelement über der Zeit bei Temperaturen von 700°C bis 1600°C und für Porenradien von 100 μm und 2 mm

Matrixgraphit (Vgl. Abb. 24) kann man den Grund für dieses Verhalten finden. Die Grafik stellt die Konzentrationen in den diskreten Volumenzellen des Rechengebietes als Graustufenraster dar. Dunkle Gebiete sind Orte hoher Konzentrationen, helle Gebiete weisen niedrige Konzentrationen auf. Eine absolute Skalierung für diese Darstellungsart ist aufgrund der geringen Auflösung in Graustufen nicht sinnvoll. Die physikalischen und mathematischen Effekte lassen sich aber hervorragend visualisieren.

Alle drei Teilgrafiken zeigen den Konzentrationsverlauf in einem beschichteten Brennelement mit einer Pore (Radius 10 mm). Da die Rechnung rotationssymmetrisch durchgeführt werden kann, wird nur die Hälfte eines Querschnittes durch das Brennelement dargestellt. Der Bereich mit der Pore ist stark vergrößert, um die Effekte in dieser Region besser sehen zu können.

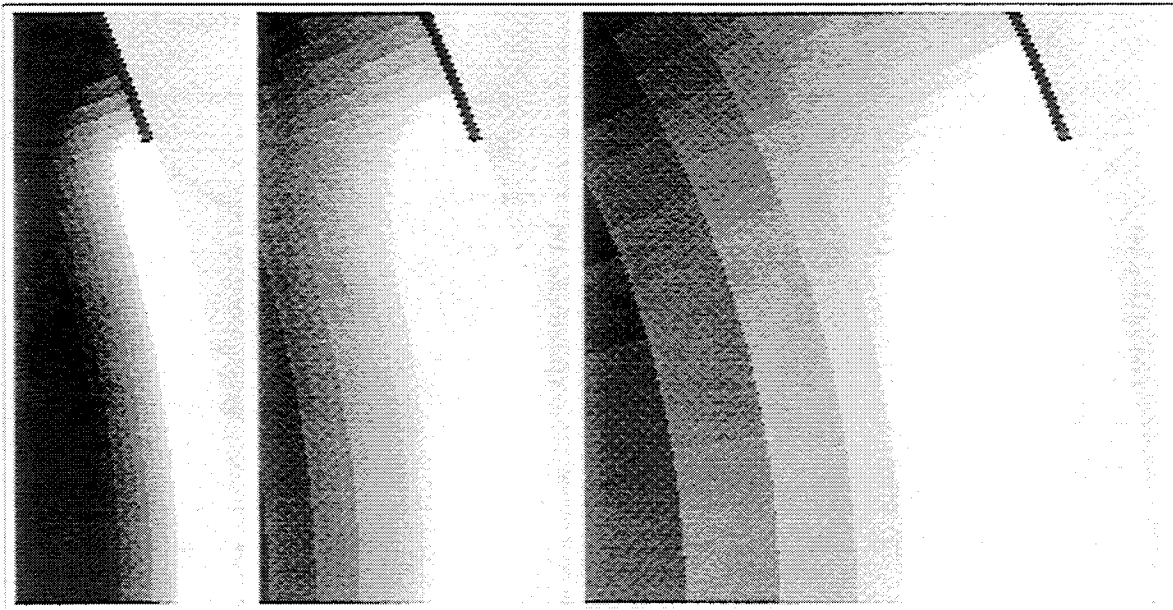


Abbildung 24: Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes von Cäsium im Brennelement bei einer Temperatur von 1600°C und einem Porenradius von 10 mm nach 7 Minuten, 56 Minuten und 4 Stunden (von links nach rechts)

Die linke Grafik stellt das Konzentrationsprofil nach 7 Minuten dar. Die Isokonzentrationsflächen verlaufen nahezu im gesamten Porenbereich parallel zu den Kugelschalen des Rechengebietes bzw. parallel zur Oberfläche. Die treibenden Konzentrationsgradienten bewirken dadurch eine Freisetzung proportional zur Oberfläche der Pore⁵¹. Bei einer eindimensionalen Diskretisierung (in radialer Richtung) wäre der hier sichtbare Konzentrationsverlauf das einzig mögliche Resultat. Wie sehr man dabei die Realität verfälschen würde, sieht man anhand der beiden anderen Teilgrafiken. Sie stellen

⁵¹Die durch die Diffusion bewirkte Freisetzung in radialer Richtung muß dabei nicht zeitlich linear verlaufen. Da sich die geometrischen und diffusiven Einflüsse auf den Spaltprodukttransport nicht unabhängig voneinander verhalten, können nur globale Aussagen über die Kombination der Diffusion mit der polaren Geometrie getroffen werden.

das gleiche Gebiet im Brennelement dar und repräsentieren die Konzentrationsprofile nach 1 Stunde und nach 4 Stunden. Die Isokonzentrationsflächen sind hier keinesfalls mehr parallel zur Kugeloberfläche. Sie sind vielmehr radial um die Pore in der SiC-Beschichtung des Brennelementes angeordnet. Die Abbildung 25 verdeutlicht die nahezu kugelsymmetrische Anordnung der Isokonzentrationsflächen um Poren mit einem deutlich geringeren Radius. Diese Kugelschalen bilden sich bei kleinen Porenradien schon nach wenigen Minuten aus, woraufhin die Freisetzung linear mit dem Radius der Pore wird (Abb. 19–21).

Der Grund für diese geometrische Hemmung des Spaltprodukttransportes liegt in der auf die Pore zu schrumpfenden Querschnittsfläche für die Diffusion. Hohe Diffusionsströme bei geringer Querschnittsfläche und niedrige Diffusionsströme bei großer Querschnittsfläche lassen in den verschiedenen Isokonzentrationsschalen um das Loch einen nahezu konstanten Spaltproduktstrom entweichen.

Unter der Annahme einer Diffusion durch ein Loch in einer unendlich ausgedehnten Platte würde sich nahezu dasselbe Konzentrationsprofil ausbilden. Würde man nun den Mittelpunkt des polaren Koordinatensystems in das Loch in der unendlich ausgedehnten Platte legen, könnte das zweidimensionale Transportmodell in der gegebenen Diskretisierung auf ein eindimensionales Transportmodell verkürzt werden. Die in dieser Arbeit gezeigten Nichtlinearitäten würden dann allerdings nicht berücksichtigt werden. Bei genügend kleinen Löchern und genügend langer Zeit wäre dies jedoch durchaus zulässig.

Die Abbildung 22 stellt die Freisetzungskurven in logarithmischer Auftragung dar. In diesem Fall kann man sehen, daß die aufgezeigten Nichtlinearitäten in allen Berechnungen gleichermaßen auftreten. Da die Veränderung der Freisetzungsrates bei kleinen Löchern allerdings sehr viel geringer ist (und nach viel kürzeren Zeiten abnimmt), ist sie bei nichtlogarithmischer Auftragung nicht erkennbar.

Stellt man das Freisetzungsverhalten abhängig vom Porenradius zu verschiedenen Zeitpunkten dar (Abb. 26), läßt sich die zunehmende Linearität leicht erkennen. Die Rechnungen starten mit extrem kurzen Zeitintervallen (0.01 Sekunden). Nach etwa 30 Zeitschritten ist damit die Freisetzung innerhalb einer Sekunde nach Start der Rechnung verfügbar⁵². Die oberen vier Teilgrafiken zeigen die zunehmende Linearität für den gesamten berechneten Satz von Porenradien. Die Porenradien über 500 μm zeigen das lineare Verhalten sehr viel später als die darunter liegenden Porenradien. Die beiden unteren Teilgrafiken sind deshalb auf Radien < 500 μm beschränkt. Ein gänzlich lineares Verhalten ist hier schon nach wenigen Stunden erreicht.

Ein anderer wichtiger Effekt ist die geringe Eindringtiefe abgesenkter Konzentrationen. Die Graustufenskalierung in den Abbildungen 24 und 25 verhält sich zur besseren Visualisierung nicht linear zu den Konzentrationen. Die reale Einflußzone beträgt nur

⁵²Dieser Wert ist natürlich theoretisch, da das Loch in der Realität kaum in Sekundenbruchteilen entsteht. Er läßt aber interessante Schlußfolgerungen über das Freisetzungsverhalten zu Beginn der Rechnung zu.

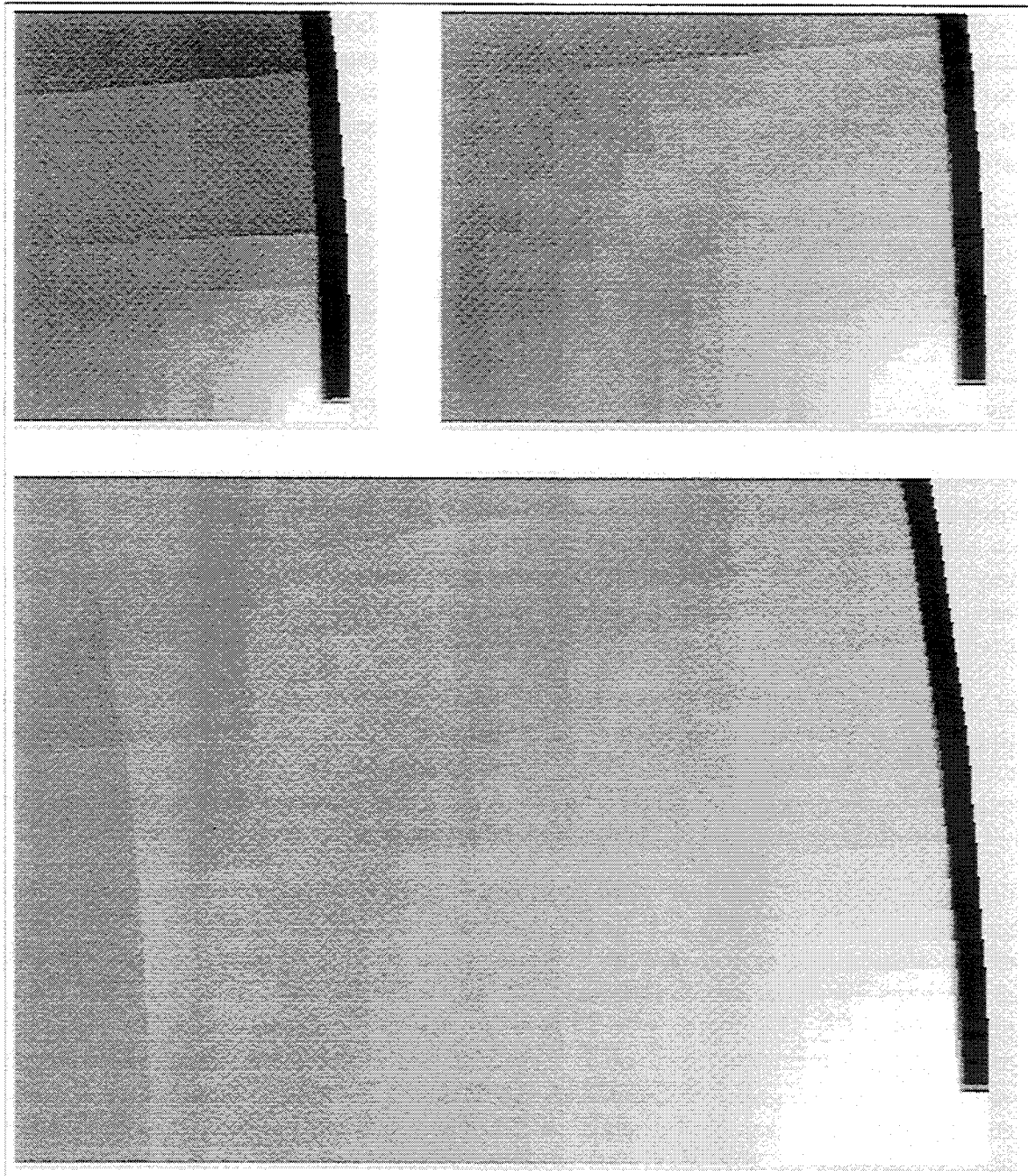


Abbildung 25: Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes von Cäsium im Brennelement bei einer Temperatur von 1600°C und einem Porenradius von 100 μm , 250 μm und 500 μm nach 14 Tagen (von links oben nach rechts unten)

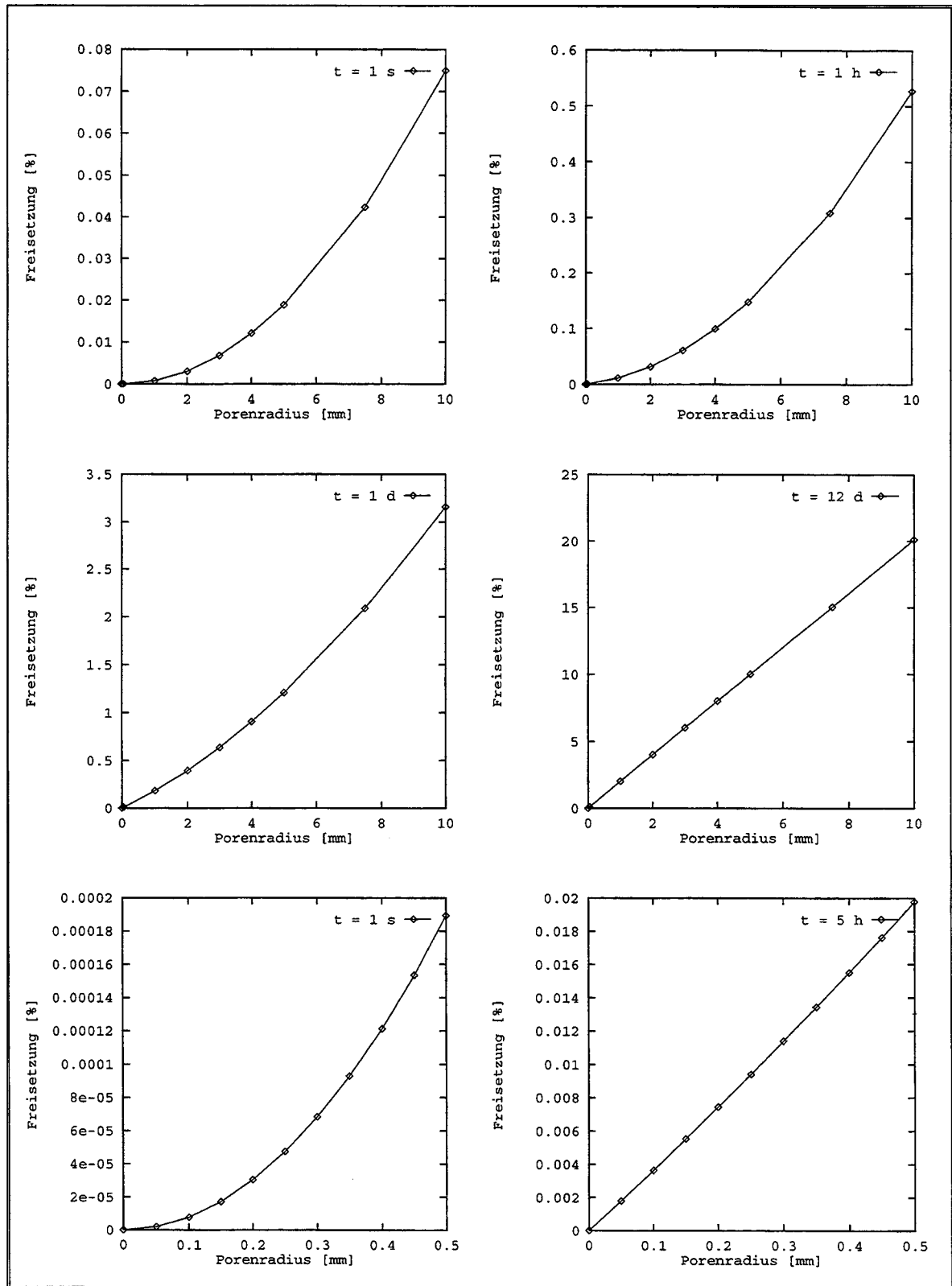


Abbildung 26: Freisetzung von Cäsium aus dem Brennelement über dem Porenradius bei 1600°C nach 1 Sekunde, 1 Stunde, 1 Tag und 12 Tagen

wenige Porendurchmesser selbst nach längerer Heizdauer. Dies erlaubt die konservative Abschätzung der Gesamtfreisetzung durch eine einfache Multiplikation der Ergebnisse für eine einzelne Pore mit der Anzahl von Poren ähnlicher Geometrie in der SiC-Schicht.

Da die Freisetzung im wesentlichen linear mit der Zeit (Abb. 20) und linear mit dem Porenradius (Abb. 26) verläuft und außerdem die Konzentrationsabsenkung innerhalb des Matrixgraphites keine hohe Eindringtiefe aufweist (Abb. 25), kann ein vereinfachtes Modell zur Abschätzung des Freisetzungsverhaltens durch Poren in der SiC-Beschichtung des Brennelementes abgeleitet werden. Es zeigt, daß das verwendete Rechenmodell zuverlässige Ergebnisse liefert und damit auch für kompliziertere geometrische Strukturen verwendet werden kann.

9 Eine analytische Näherungslösung

Entsprechend der Abbildung 24 läßt sich das Freisetzungverhalten in zwei Bereiche einteilen. Zu Beginn der Rechnungen sind die Isokonzentrationschalen im wesentlichen parallel zur Kugeloberfläche. Dies gilt für alle Parameterstudien, hängt aber stark von der Temperatur und vom Radius der Pore ab. Mit zunehmender Temperatur und/oder mit abnehmendem Porenradius wird dieses Verhalten nur kurz zu beobachten sein. Diese Anfangsbedingung stellt einen eindimensionalen Spaltprodukttransport dar und die Freisetzungsrates sollte deshalb proportional zum Quadrat des Porenradius sein. Die Zeitabhängigkeit wird durch ein normales Diffusionsverhalten bestimmt, d. h., daß die Freisetzung außerdem proportional zur Quadratwurzel aus Diffusionskoeffizient dividiert durch die Zeit sein sollte⁵³.

Der zweite Bereich beschreibt das lineare Freisetzungverhalten, bei dem die Freisetzung proportional zur Zeit und zum Porenradius verläuft. Dies wird durch die Ausbildung von Isokonzentrationskugelschalen um die Pore herum bewirkt. Bei kleinen Poren geschieht dies schneller als bei großen Poren. Auch höhere Temperaturen beschleunigen den Übergang zwischen den zwei Bereichen.

Die Abbildung 27 stellt die Freisetzungskurven für unterschiedliche Temperaturen und konstantem Porendurchmesser dar. Die Anfangsfreisetzung von 0.0007% wird durch die künstliche numerische Konzentrationsabsenkung auf der Außenseite der Pore bewirkt und ist deshalb nicht als realer Startwert zu betrachten. Die doppelt logarithmische Auftragung erlaubt die Darstellung aller Freisetzungskurven in einer einzigen Abbildung und zeigt, daß die Freisetzung im wesentlichen durch zwei zu berechnende Parameter bestimmt werden kann. Die Darstellungsart sollte nicht zu Verwirrungen führen. Man kann aus den Abbildungen 19–22 sehen, daß die Freisetzung zu Beginn der Rechnung schneller verläuft als am Ende. Wegen der doppelt logarithmischen Auftragung ist dies in der Abbildung 27 nicht sichtbar.

⁵³/2/ J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, at the Clarendon Press, 1956

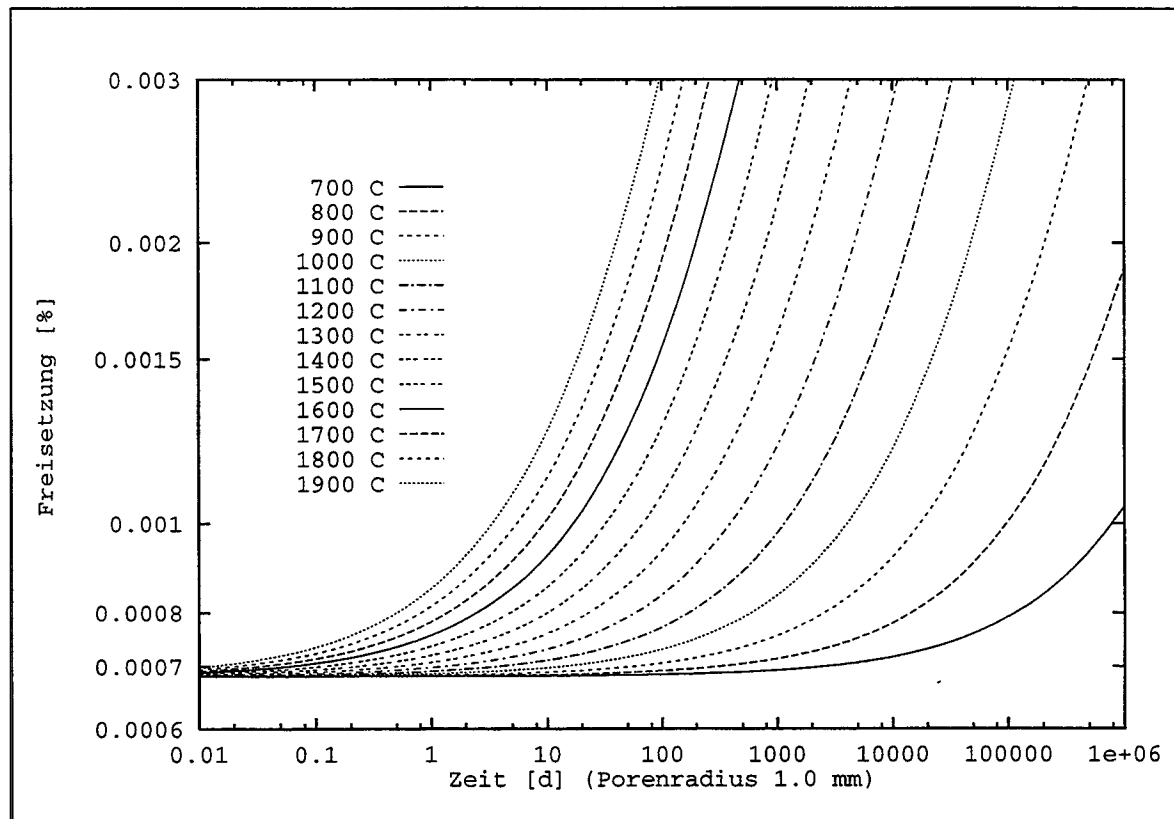


Abbildung 27: Cäsiumfreisetzung über der Zeit bei einem Porenradius von $1000 \mu\text{m}$ für Temperaturen von 700°C bis 1900°C in logarithmischer Auftragung

Dividiert man den Freisetzungsverlauf durch den Diffusionskoeffizienten, sollte die Temperaturabhängigkeit des Transportes zumindest teilweise eliminiert werden können. Die Abbildungen 28 und 30 stellen diese Umrechnung für eine kleine und eine große Pore dar. Offensichtlich ist die Temperaturabhängigkeit nach einiger Zeit verschwunden und die Kurven für die unterschiedlichen Temperaturen laufen auf eine einzige Tangente zu. Dies bedeutet, daß der Freisetzungsverlauf nach einiger Zeit proportional zum Diffusionskoeffizienten ist. Damit wird klar, daß für den zweiten Bereich die Freisetzung nicht nur linear zur Zeit und zum Porenradius ist, sondern außerdem auch noch proportional zum Diffusionskoeffizienten. Ist dies der Fall, kann ein einfaches Modell aufgestellt werden, daß unter Berücksichtigung der Diffusionskoeffizienten für unterschiedliche Spaltproduktisotope eine einfache Näherungslösung für alle unterschiedlichen Spaltproduktisotope darstellt. Die Daten können dazu aus den Tabellen 1–4 entnommen werden.

Die Abbildungen 29 und 31 stellen die zeitlichen Ableitungen der Kurven aus den Abbildungen 28 und 30 dar. Man kann hier deutlich sehen, daß die konstanten Freisetzungsraten bei genügend kleinen Löchern und hohen Temperaturen immer erreicht werden. Ein Porenradius von 2 mm läßt allerdings schon so viele Spaltprodukte entweichen, daß nach einigen Tagen die treibenden Konzentrationen im Brennelement abnehmen.

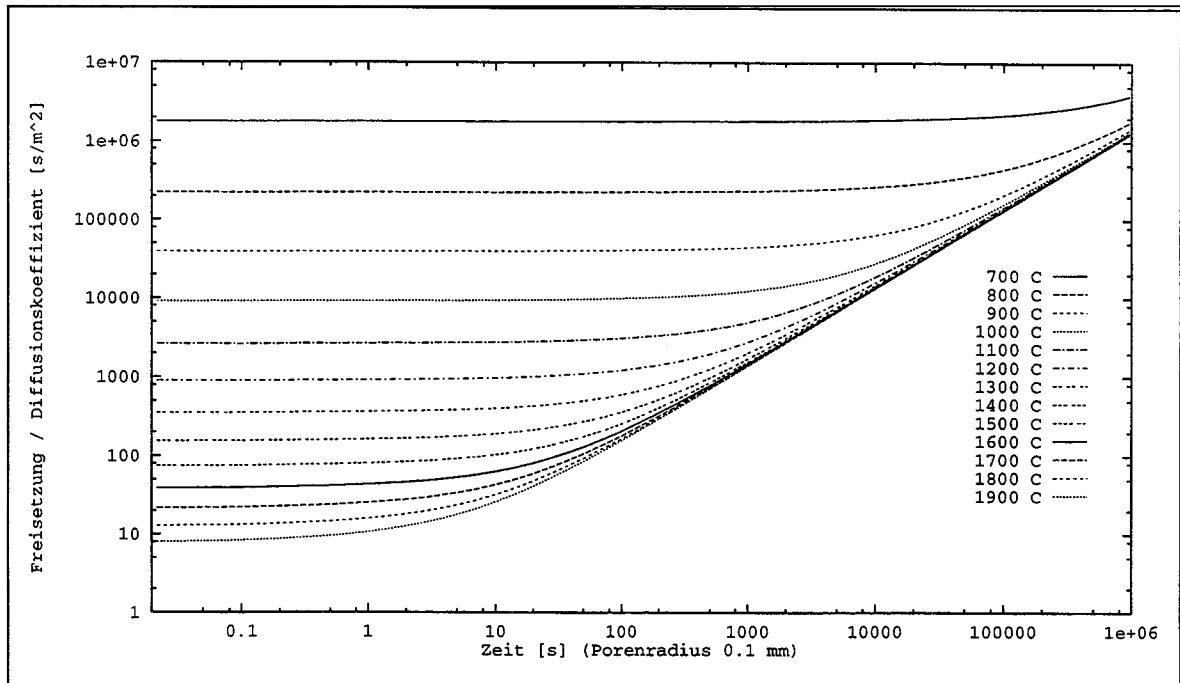


Abbildung 28: Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von $100 \mu\text{m}$ für Temperaturen von 700°C bis 1900°C

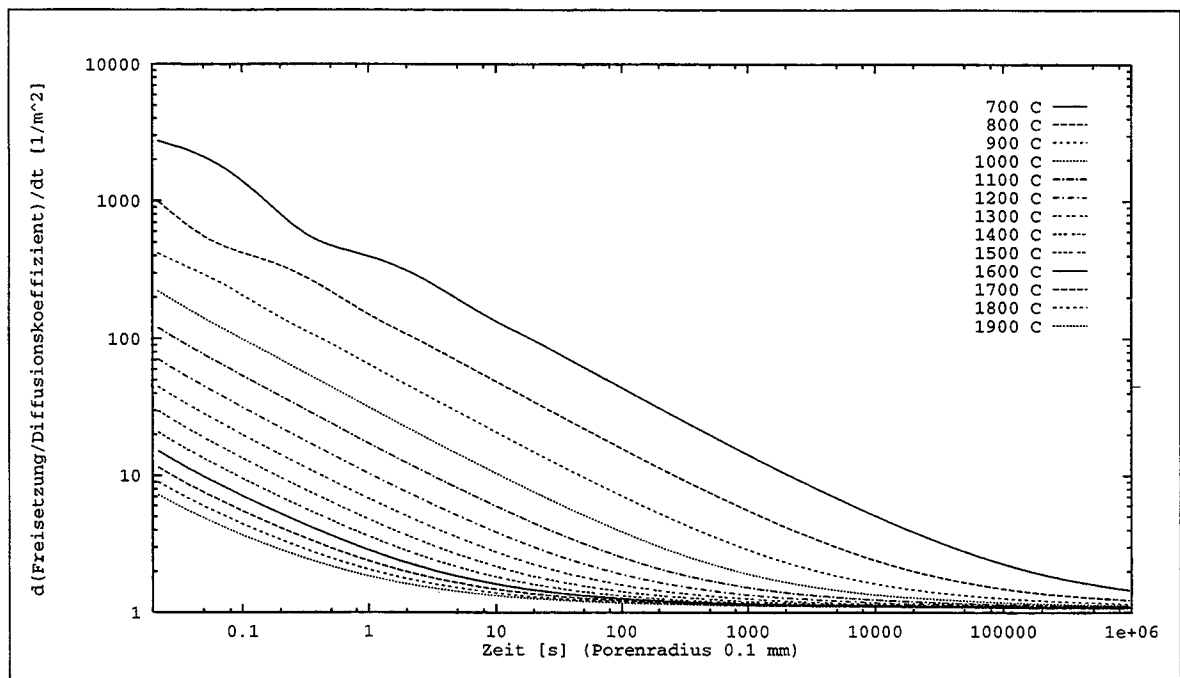


Abbildung 29: Differentielle Änderung der Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von $100 \mu\text{m}$ für Temperaturen von 700°C bis 1900°C

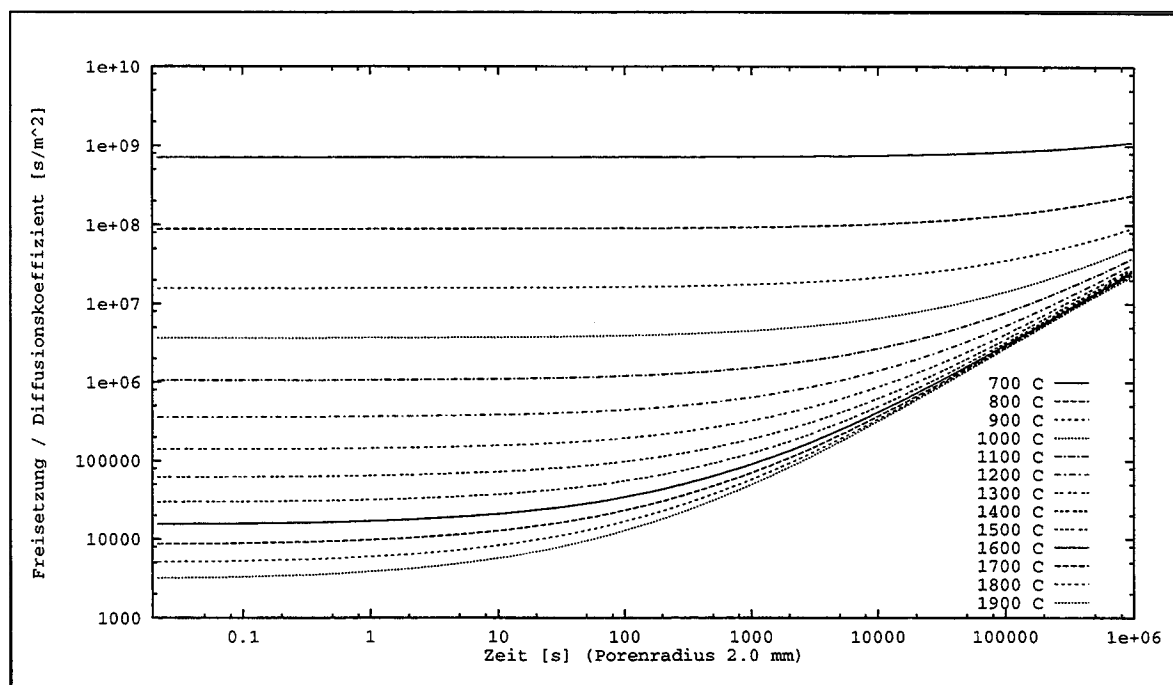


Abbildung 30: Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von $2000 \mu\text{m}$ für Temperaturen von 700°C bis 1900°C

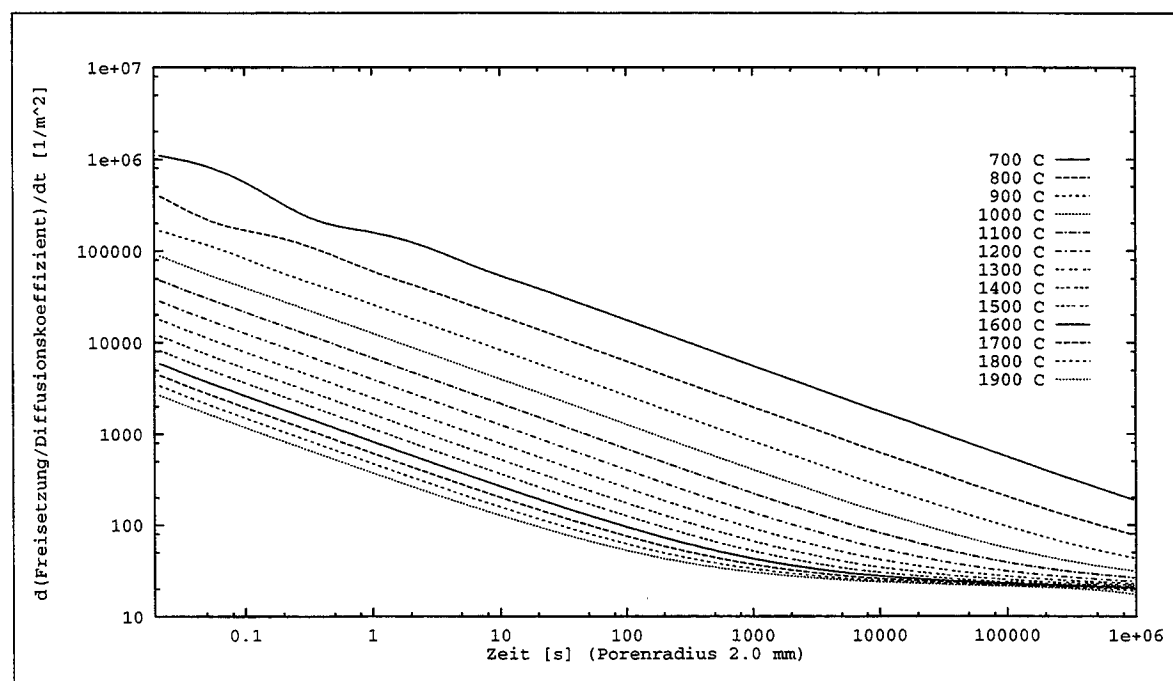


Abbildung 31: Differentielle Änderung der Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von $2000 \mu\text{m}$ für Temperaturen von 700°C bis 1900°C

Damit fällt die konstante Freisetzungsrage unter das postulierte konstante Niveau. Das parametrisierte Modell kann also nur verwendet werden, wenn die Freisetzung nicht zu groß wird. Das bedeutet, daß die Temperaturen entweder niedrig oder die maximalen Porendurchmesser klein sein müssen. Diese Bedingungen sind im Reaktorbetrieb natürlich zwingend, so daß sie hier nicht weiter diskutiert werden müssen.

Für den ersten Bereich kann die Freisetzungsrage \dot{F}_1 proportional zum Quadrat des Porenradius r_p sowie proportional zur Quadratwurzel des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ dividiert durch die Zeit t angegeben werden:

$$\dot{F}_1 = \frac{dF_1}{dt} = R^{(1)} \cdot r_p^2 \cdot \sqrt{\frac{D(T)}{t}} \quad (56)$$

Damit ist die Freisetzung F_1 zum Zeitpunkt t_1

$$F_1 = \int_{t_0}^{t_1} R^{(1)} \cdot r_p^2 \cdot \sqrt{\frac{D(T)}{t}} \cdot dt \quad (57)$$

Der Diffusionskoeffizient kann der Gleichung 22 entnommen werden, so daß sich die Gleichung wie folgt schreiben läßt:

$$F_1 = \int_0^t R^{(1)} \cdot r_p^2 \cdot \sqrt{\frac{D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}}{t}} \cdot dt \quad (58)$$

Da alle Terme im Integral zeitunabhängig sind, kann die Integration direkt durchgeführt werden:

$$F_1 = 2 \cdot R^{(1)} \cdot r_p^2 \cdot \sqrt{D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}} \cdot \sqrt{t} \quad (59)$$

Für den zweiten Bereich ist die Freisetzung direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten, der Zeit und dem Porenradius. Die Gleichung lautet dann:

$$F_2 = R^{(2)} \cdot r_p \cdot \left(D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}} \right) \cdot t \quad (60)$$

Die Gesamtfreisetzung kann durch Superposition der beiden Freisetzungswerte gebildet werden.

$$\begin{aligned}
 F &= F_1 + F_2 \\
 &= 2 \cdot R^{(1)} \cdot r_p^2 \cdot \sqrt{D_0^{(1)} \cdot e^{-\frac{Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{-\frac{Q^{(2)}}{R \cdot T}}} \cdot \sqrt{t} \\
 &+ R^{(2)} \cdot r_p \cdot \left(D_0^{(1)} \cdot e^{-\frac{Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{-\frac{Q^{(2)}}{R \cdot T}} \right) \cdot t
 \end{aligned} \tag{61}$$

Die beiden Parameter $R^{(1)}$ und $R^{(2)}$ können aus den Diffusionsrechnungen abgeleitet werden. Dieser Prozess wird in den Abbildungen 32–35 veranschaulicht.

Die ersten beiden Abbildungen (32 und 33) stellen den Verlauf des Parameters $R^{(1)}$ über der Zeit dar (unter Vernachlässigung des Einflusses von $R^{(2)}$ auf die Freisetzung). Alle durchgeführten Parameterstudien sind in diesen Abbildungen zusammengefaßt. Die obere Teilgrafik der Abbildung 32 stellt den Verlauf von $R^{(1)}$ über der Zeit für unterschiedliche Porenradien und eine konstante Temperatur von 1600°C dar. Für kleine Porenradien stellt sich der lineare Freisetzungsverlauf so früh ein, daß $R^{(1)}$ keinen konstanten Wert annehmen kann.

Für größere Porenradien nimmt $R^{(1)}$ dann allerdings für eine geraume Zeit einen konstanten Wert von $8600 \frac{1}{m^3}$ an. Dieser Wert wird auch in den anderen Teilgrafiken erreicht. Diese fünf Teilgrafiken sind Parameterstudien für Porenradien von 100 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm und 2000 μm bei Temperaturen von 700°C bis 1900°C. Die numerischen Werte schwingen bei allen Porenradien auf den korrekten Wert zu. Dies ist besonders ausgeprägt für niedrige Temperaturen, gilt aber auch für höhere Temperaturen. Dies erklärt die anfänglich abfallenden Werte für $R^{(1)}$.

Der Einfluß von $R^{(2)}$ läßt nach einiger Zeit die Kurven für $R^{(1)}$ ansteigen, da sein Einfluß auf die Freisetzung kompensiert werden muß. Der ermittelte Wert von $8600 \frac{1}{m^3}$ stellt also den Sollwert für $R^{(1)}$ in den angegebenen Gleichungen dar.

Die Abbildungen 34 und 35 stellen den Verlauf des Parameters $R^{(2)}$ über der Zeit dar (in diesem Fall unter Vernachlässigung des Einflusses von $R^{(1)}$ auf die Freisetzung). Ein konstanter Wert für $R^{(2)}$ wird hier für kleine Porenradien und/oder hohe Temperaturen erreicht, da nur in diesem Falle die Freisetzung proportional zur Zeit verläuft. $R^{(2)}$ nimmt dabei einen Wert von $11000 \frac{1}{m^3}$ an. Die Teilgrafiken sind analog zu den Abbildungen 32 und 33 organisiert. Je größer der Porenradius wird, desto später erreicht man ein lineares Freisetzungsverhalten.

Ein interessanter Effekt ist das Absinken der Werte für $R^{(2)}$ bei hohen Temperaturen und großen Porenradien in den letzten beiden Teilgrafiken. Es handelt sich dabei um die Kompensation einer niedriger werdenden Freisetzungsrates aufgrund absinkender Konzentrationsgradienten im Brennelement. Da die Freisetzung bei 1900°C und 2000 μm

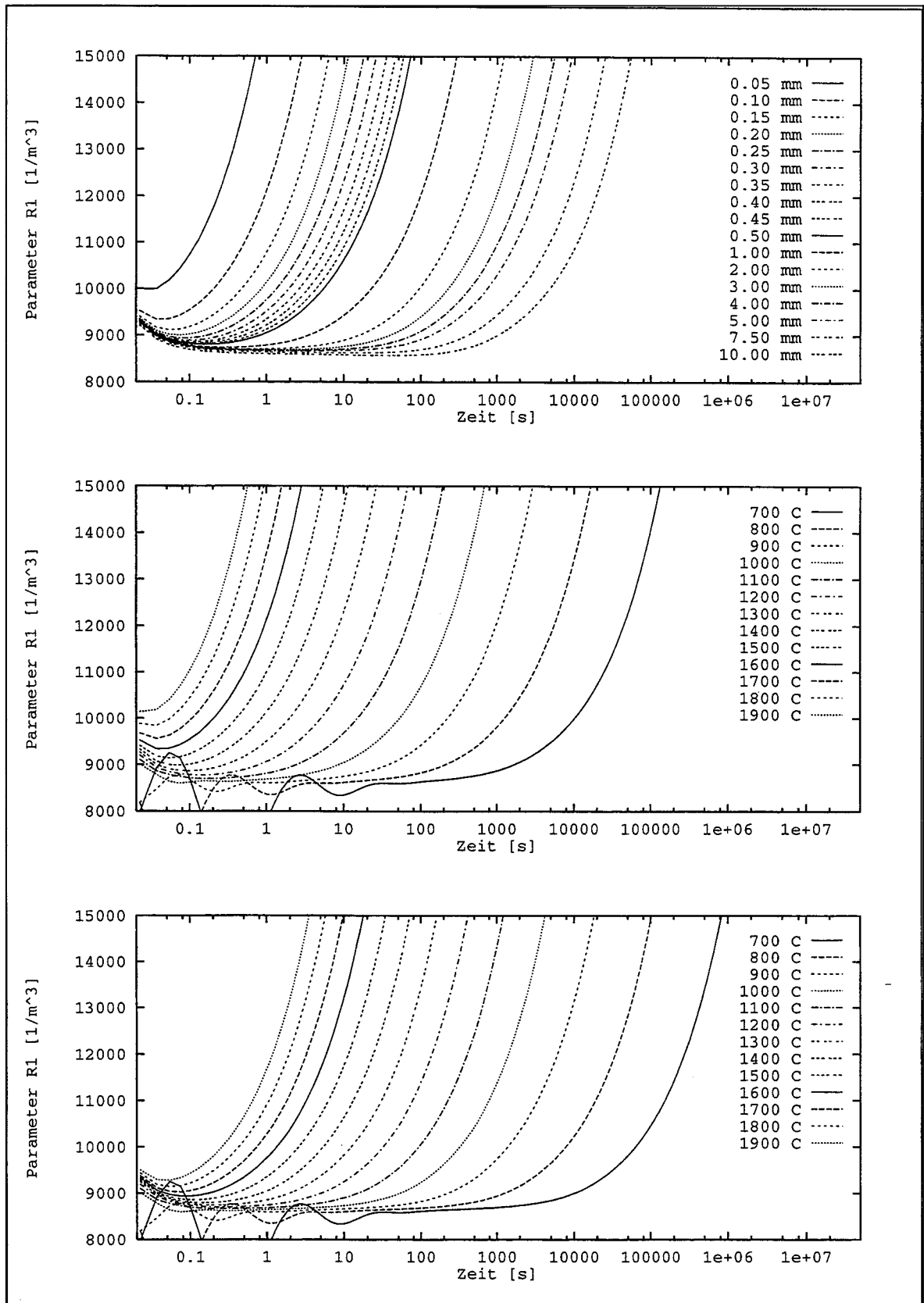


Abbildung 32: Parameter R1 über der Zeit für 1600°C (oben) sowie für Poren mit einem Radius von 100 μm (mitte) und 250 μm (unten)

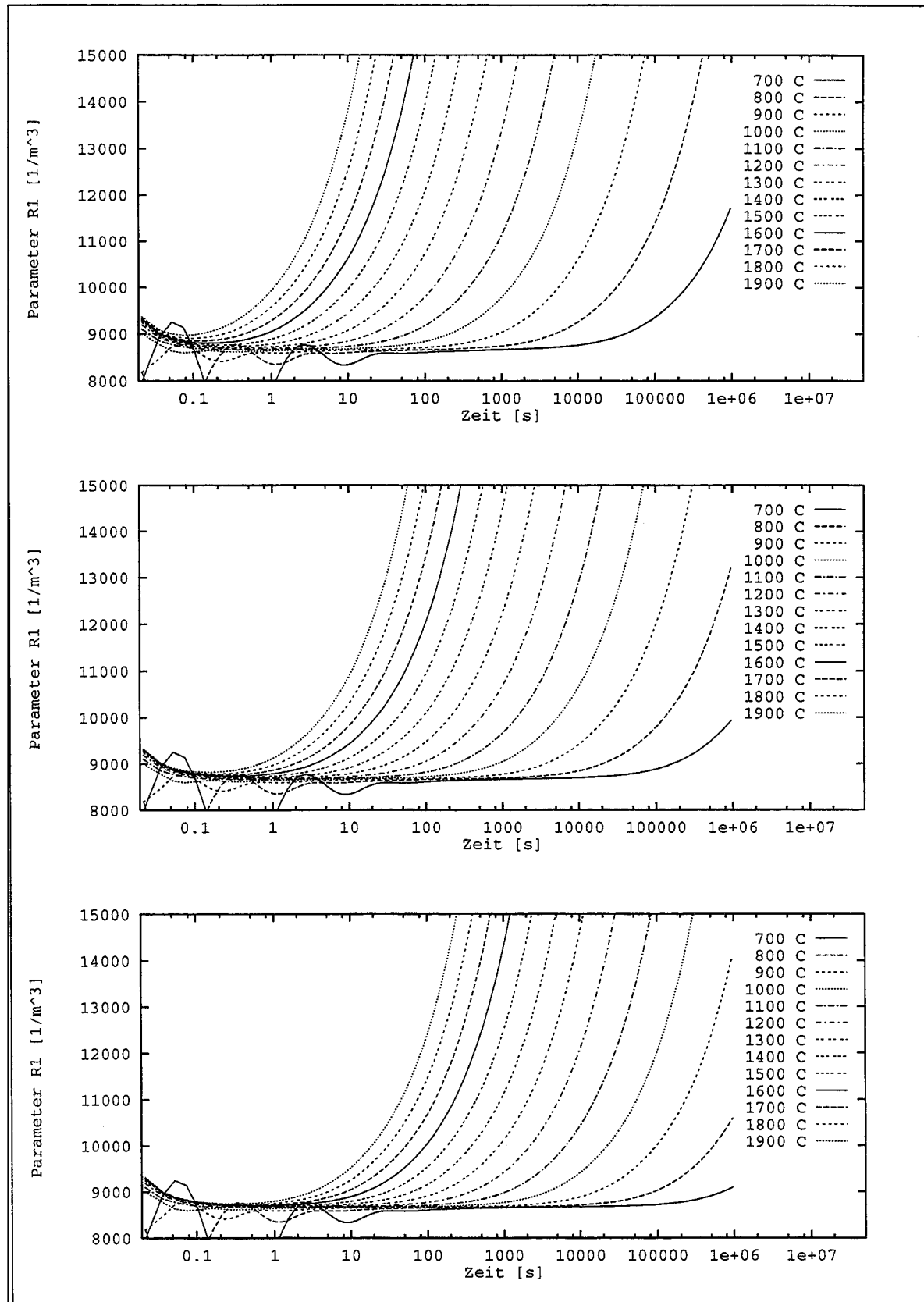


Abbildung 33: Parameter R1 über der Zeit für Poren mit einem Radius von 500 μm (oben), 1000 μm (mitte) und 2000 μm (unten)

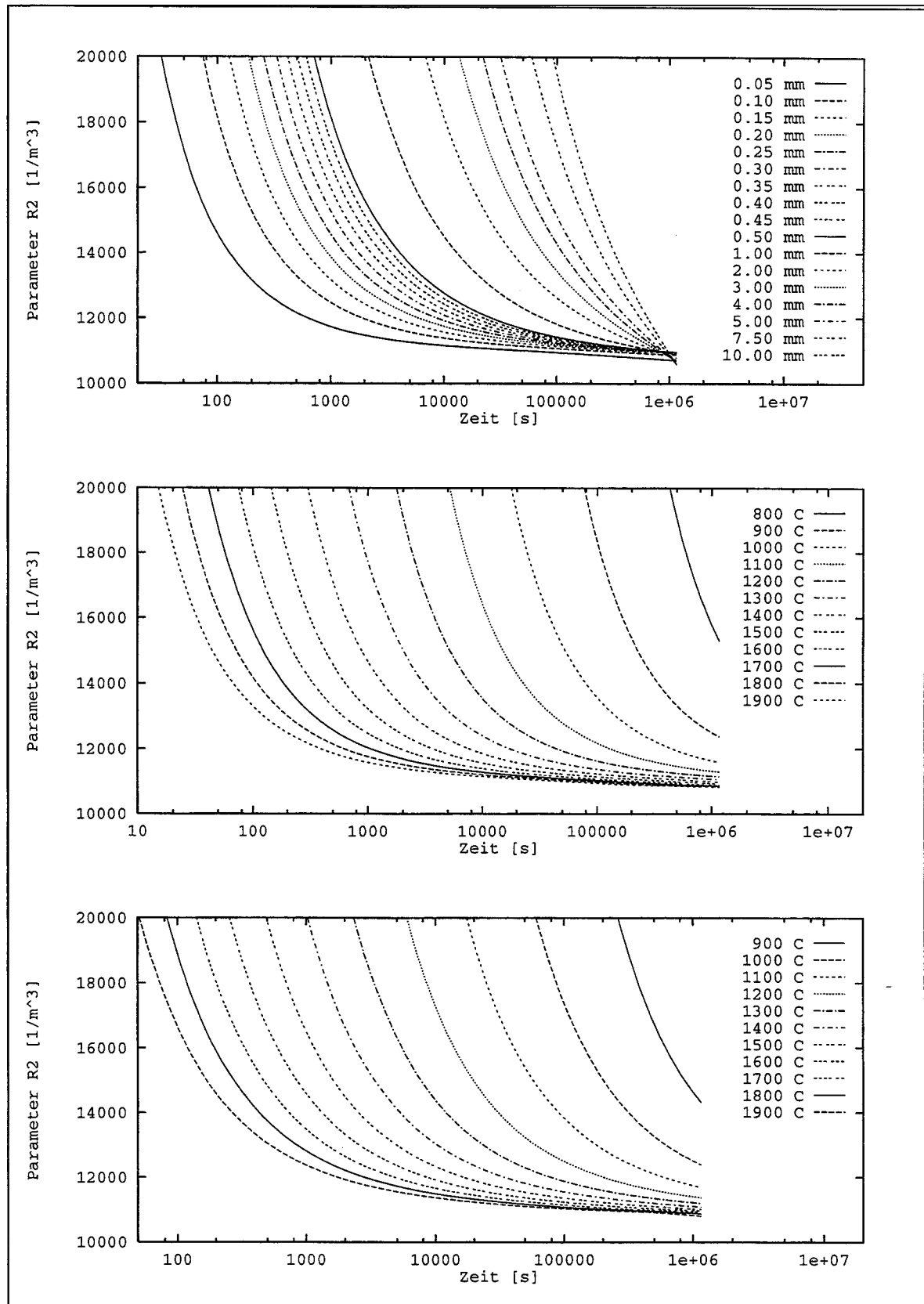


Abbildung 34: Parameter R2 über der Zeit für 1600°C (oben) sowie für Poren mit einem Radius von 100 μm (mitte) und 250 μm (unten)

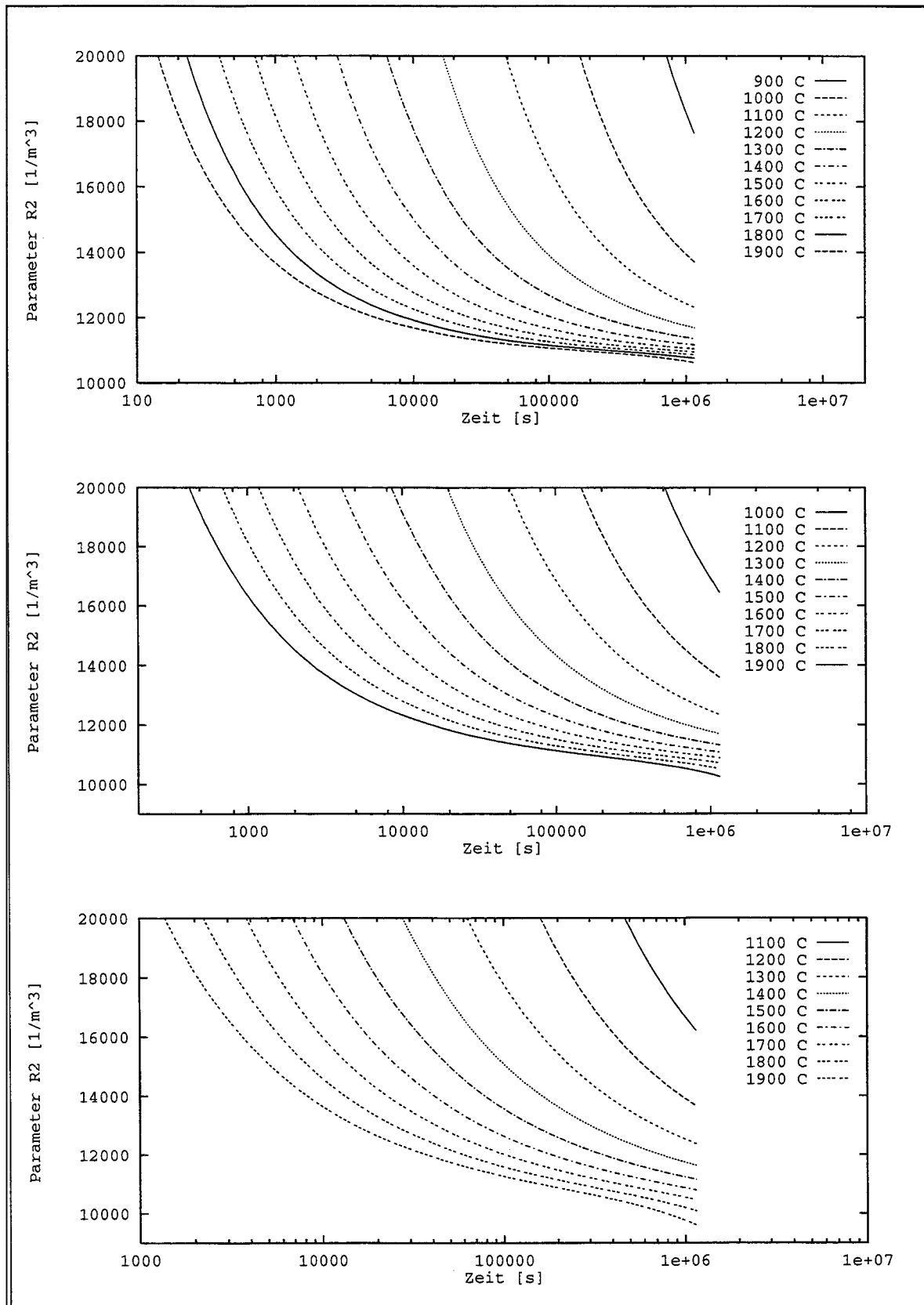


Abbildung 35: Parameter R2 über der Zeit für Poren mit einem Radius von 500 μm (oben), 1000 μm (mitte) und 2000 μm (unten)

Porenradius nach 14 Tagen bereits die 20%-Marke überschreitet (Vgl. Abb. 23), geht die Freisetzungsgeschwindigkeit bereits zurück. Das Brennelement stellt in diesem Fall kein unendliches Reservoir mehr dar.

10 Übertragung der Rechenergebnisse auf reale Brennelemente

Die im letzten Kapitel gezeigten Ergebnisse gelten nur für idealisierte Bedingungen, da detaillierte Rechnungen wegen der fehlenden Parameter nicht durchgeführt werden können. Eine ganze Reihe wichtiger Fragestellung bleibt noch offen, so daß eine ausführliche Diskussion notwendig wird. Dies soll in den folgenden Kapiteln im einzelnen durchgeführt werden.

10.1 Übertragung der Ergebnisse auf andere Spaltprodukte

Das vorgestellte Rechenmodell beschreibt den Transport von Spaltprodukten im Brennelement durch eine effektive Diffusion, so daß die aus Experimenten bekannten effektiven Diffusionskoeffizienten für andere Spaltprodukte verwendet werden können (Vgl. Tabellen 1, 2, 3 und 4). Die analytische Näherungslösung ist nur über die Diffusionskoeffizienten materialabhängig, so daß die für die Näherungslösung ermittelten Werte allgemein gültig sind. Dies gilt natürlich nur unter Vernachlässigung des chemischen Lösungsverhaltens der Spaltprodukte, beschreibt aber den Spaltprodukttransport in Graphit zufriedenstellend⁵⁴.

- Da dem Spaltprodukttransport eine effektive Diffusion zugrundeliegt, ist für verschiedene Spaltprodukte ein prinzipiell gleichartiges Verhalten zu erwarten.

⁵⁴Die angewandte Methode zur numerischen Simulation des Spaltprodukttransportes weicht prinzipiell nur geringfügig von den in der Vergangenheit verwendeten eindimensionalen Methoden ab, so daß dieselben Diffusionsparameter benutzt werden können. Da die Volumenzellen in einem mehrdimensionalen Modell prinzipiell kleiner als in einem eindimensionalen Modell sind, könnte eine Korrektur der Diffusionsparameter nötig werden. Dies ist jedoch aufgrund fehlender Experimente noch nicht möglich.

- Das chemische Lösungsverhalten ist sicherlich unterschiedlich; es stehen aber keine geeigneten experimentellen Daten für Rechnungen zur Verfügung.
- Cäsium hat eine hohe Produktionsrate im Brennelement und diffundiert vergleichsweise schnell. Die Freisetzung von anderen Spaltprodukten geht entsprechend langsamer vor sich.

10.2 Reale Porengeometrie

Eine reale Pore weist keine rotationssymmetrische Geometrie auf. Da die Freisetzung linear vom Radius abhängt, muß ein sinnvoller Ersatzradius gebildet werden. Eine konservative Annahme ist die längste Sehne innerhalb der Porenoberfläche. Der Ersatzradius darf nicht aus der Quadratwurzel der Porenoberfläche bestimmt werden, da in diesem Fall die Freisetzung unterschätzt würde.

Eine reale Pore wird sicherlich tiefer ins Material eindringen und nicht nur ein einfaches Loch in der Siliziumkarbidbeschichtung bilden. Da Graphit ein poröses Material ist, wird der Transport bevorzugt innerhalb der offenen Poren stattfinden. Dieser Effekt ist jedoch in den effektiven Diffusionskoeffizienten berücksichtigt, so daß er die Ergebnisse nicht zu stark beeinflussen kann.

Rechnungen unter Berücksichtigung komplizierterer Lochgeometrien können durchgeführt werden, lassen sich aber schlecht verallgemeinern und auswerten. Ein Vergleich der durchgeführten Simulationsrechnungen mit Experimenten ist notwendig und eine Verfeinerung der simulierten Bedingung erscheint unter den jetzigen Randbedingungen nicht sinnvoll.

Ein anderer wichtiger Effekt ist, daß Poren in der SiC-Schicht nicht von Anfang an existieren. Die verwendeten Qualitätskontrollen schließen eine nennenswerte Porosität zu Beginn des Betriebs aus. Selbst wenn Poren zu Beginn existieren, müssen die Spaltprodukte erst noch erzeugt werden, was ein generell langsames Freisetzungsverhalten zur Folge hat.

10.3 Korrosiver Spaltprodukttransport

Die Korrosion hat sicherlich einen Einfluß auf den Spaltprodukttransport, da mit dem oxidierten Kohlenstoff die darin enthaltenen Spaltprodukte ausgetragen werden. Zur Beschreibung dieses Effekts müsste die Korrosion modelliert werden, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich ist. Eine globale Beurteilung des Korrosionseffekts ist jedoch möglich.

Falls die Korrosion tief in das Graphit eindringt, kann das vorliegende Modell nicht mehr verwendet werden, da die Spaltproduktrückhaltung durch den steilen Diffusionskoeffizienten in der Umgebung der Pore verursacht wird. Eine Abschätzung des Freisetzungsverhaltens ist in diesem Fall unmöglich.

Wird durch die Korrosion allerdings nur eine verhältnismäßig kleine Aushöhlung unter der SiC-Schicht verursacht, kann die konservative Annahme getroffen werden, daß der effektive Porenradius dem Radius der Aushöhlung entspricht. Dies vernachlässigt die Transportbarriere durch einen engen Kanal nach außen, die Freisetzung wird jedoch mit Sicherheit konservativ abgeschätzt.

10.4 Spaltproduktaufbau im Brennelement

Der Spaltproduktaufbau im Brennelement erfolgt im wesentlichen linear. Die Freisetzung von Spaltprodukten wird also langsam (nichtlinear) zunehmen und für frische Brennelemente viel langsamer starten als die Rechnungen voraussagen. Die Rechnungen stellen deshalb eine konservative Abschätzung der Freisetzung dar.

10.5 Vergleich mit der Diffusion von Wasserstoff in Kupfer

In Metallen wie Kupfer wird Wasserstoff endothermisch und ohne Bildung einer geordneten Phase gelöst. Eine übersättigte Lösung versucht durch Diffusion zum thermodynamischen Gleichgewicht zurückzufinden⁵⁵. Der beobachtete niedrige Wert von 0.40 eV ($39000 \frac{J}{mol}$) für die Aktivierungsenergie bei Wasserstoff in Kupfer (Vgl. Tabelle 5) läßt die Diffusion um Größenordnungen schneller ablaufen als die Diffusion der betrachteten Spaltprodukte in Matrixgraphit von Brennelementen (Vgl. Tabelle 6).

| Wasserstoff | $D(T) = D_0^{(1)} \cdot e^{\frac{-Q^{(1)}}{R \cdot T}} + D_0^{(2)} \cdot e^{\frac{-Q^{(2)}}{R \cdot T}}$ | | | |
|---|--|---|---|---|
| Matrixmaterial | $D_0^{(1)}$ $\left[\frac{m^2}{s} \right]$ | $Q^{(1)}$ $\left[\frac{J}{mol} \right]$ | $D_0^{(2)}$ $\left[\frac{m^2}{s} \right]$ | $Q^{(2)}$ $\left[\frac{J}{mol} \right]$ |
| Cu | $1.14 \cdot 10^{-2}$ | 39000 | | |
| $R = 8.3144 \frac{J}{mol \cdot K}; \quad T \text{ in } [K]$ | | | | |

Tabelle 5: Effektive Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff in Kupfer

Bei einem beschichteten Kupfermaterial kann der Wasserstoff sehr schnell in die unmittelbare Nähe einer Pore oder eines Risses gelangen. Die beschriebenen geometrischen Rückhalteeigenschaften haben deshalb keinen weiteren Einfluß auf die Wasserstofffreisetzung. Ein Vergleich des Einflusses von Beschichtungsschäden an Kupfertanks für Wasserstoff mit den hier beschriebenen diffusiv behinderten Freisetzungsmechanismen für Spaltprodukte aus beschichteten Brennelementen ist aus diesem Grunde unzulässig.

⁵⁵/14/ W. R. Wampler, T. Schober, B. Lengeler, Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich, *Precipitation and Trapping of Hydrogen in Copper*, Philosophical Magazine, 1976, Vol. 34, No. 1, 129-141

| T | Cs in Graphit | Sr in Graphit | Ag in Graphit | I in Graphit | H in Kupfer |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| [°C] | $[\frac{m^2}{s}]$ | $[\frac{m^2}{s}]$ | $[\frac{m^2}{s}]$ | $[\frac{m^2}{s}]$ | $[\frac{m^2}{s}]$ |
| 300.0 | $6.33 \cdot 10^{-21}$ | $3.31 \cdot 10^{-30}$ | $4.84 \cdot 10^{-24}$ | $8.43 \cdot 10^{-18}$ | $3.17 \cdot 10^{-06}$ |
| 400.0 | $1.79 \cdot 10^{-18}$ | $3.96 \cdot 10^{-26}$ | $1.51 \cdot 10^{-20}$ | $7.72 \cdot 10^{-17}$ | $1.07 \cdot 10^{-05}$ |
| 500.0 | $1.18 \cdot 10^{-16}$ | $4.16 \cdot 10^{-23}$ | $5.89 \cdot 10^{-18}$ | $3.98 \cdot 10^{-16}$ | $2.64 \cdot 10^{-05}$ |
| 600.0 | $2.96 \cdot 10^{-15}$ | $8.90 \cdot 10^{-21}$ | $5.85 \cdot 10^{-16}$ | $1.41 \cdot 10^{-15}$ | $5.29 \cdot 10^{-05}$ |
| 700.0 | $3.84 \cdot 10^{-14}$ | $6.31 \cdot 10^{-19}$ | $2.26 \cdot 10^{-14}$ | $3.86 \cdot 10^{-15}$ | $9.19 \cdot 10^{-05}$ |
| 800.0 | $3.09 \cdot 10^{-13}$ | $2.02 \cdot 10^{-17}$ | $4.41 \cdot 10^{-13}$ | $8.74 \cdot 10^{-15}$ | $1.44 \cdot 10^{-04}$ |
| 900.0 | $1.74 \cdot 10^{-12}$ | $3.59 \cdot 10^{-16}$ | $5.19 \cdot 10^{-12}$ | $1.72 \cdot 10^{-14}$ | $2.09 \cdot 10^{-04}$ |
| 1000.0 | $7.49 \cdot 10^{-12}$ | $4.06 \cdot 10^{-15}$ | $4.15 \cdot 10^{-11}$ | $3.05 \cdot 10^{-14}$ | $2.86 \cdot 10^{-04}$ |
| 1100.0 | $2.60 \cdot 10^{-11}$ | $3.22 \cdot 10^{-14}$ | $2.45 \cdot 10^{-10}$ | $4.98 \cdot 10^{-14}$ | $3.74 \cdot 10^{-04}$ |
| 1200.0 | $7.63 \cdot 10^{-11}$ | $1.93 \cdot 10^{-13}$ | $1.14 \cdot 10^{-09}$ | $7.59 \cdot 10^{-14}$ | $4.72 \cdot 10^{-04}$ |
| 1300.0 | $1.95 \cdot 10^{-10}$ | $9.20 \cdot 10^{-13}$ | $4.33 \cdot 10^{-09}$ | $1.10 \cdot 10^{-13}$ | $5.78 \cdot 10^{-04}$ |
| 1400.0 | $4.47 \cdot 10^{-10}$ | $3.64 \cdot 10^{-12}$ | $1.41 \cdot 10^{-08}$ | $1.52 \cdot 10^{-13}$ | $6.91 \cdot 10^{-04}$ |
| 1500.0 | $9.30 \cdot 10^{-10}$ | $1.23 \cdot 10^{-11}$ | $4.01 \cdot 10^{-08}$ | $2.02 \cdot 10^{-13}$ | $8.09 \cdot 10^{-04}$ |
| 1600.0 | $1.79 \cdot 10^{-09}$ | $3.67 \cdot 10^{-11}$ | $1.02 \cdot 10^{-07}$ | $2.62 \cdot 10^{-13}$ | $9.32 \cdot 10^{-04}$ |

Tabelle 6: Vergleich der Diffusion von Spaltprodukten in Graphit mit der Diffusion von Wasserstoff in Kupfer

10.6 Fehlchargen

Die resultierende absolute Menge an freigesetzten Spaltprodukten hängt erheblich vom Konzentrationsniveau im Matrixgraphit und besonders vom Konzentrationsgradienten in der Nähe der Poren in der SiC-Schicht ab. Fehlchargen mit defekten Coated Particles heben die Spaltproduktkonzentration im Brennelementgraphit um viele Größenordnungen an, da die Beschichtung der Coated Particles die eigentliche Spaltproduktbarriere darstellt. Eine einigermaßen genaue Abschätzung der Freisetzung erscheint für dieses Szenario unmöglich. Allerdings kann eine Reihe von Effekten diskutiert werden, die einen groben Überblick über die Situation ermöglichen.

- Die Anzahl der defekten Brennelemente spielt die größte Rolle. Falls es sich nur um einzelne Brennelemente handelt, ist die Freisetzung nicht kritisch.
- Das statistische Zusammentreffen von Brennelementen mit defekten Coated Particles und defekter SiC-Beschichtung ist sehr unwahrscheinlich. Die Porosität

der "intakten" SiC-Schicht spielt also eine große Rolle für die Spaltproduktfreisetzung. Die Porosität ist extrem gering, so daß eine einigermaßen gute Rückhaltung zumindest für einige Zeit zu erwarten ist. Die eindimensionale Diffusion der Spaltprodukte durch die SiC-Schicht der Brennelemente ist dabei ausschlaggebend. Die Diffusionsparameter für dieses Material sind nicht verfügbar, und die Verwendung der SiC-Werte von Coated-Particle-SiC führt zu einer Überschätzung der Rückhaltung.

- Da der Transport von Spaltprodukten im Brennelement stark von der Temperatur abhängt, ist die Position und Bestrahlungsgeschichte der Brennelemente im Reaktor wichtig.
- Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist, daß die defekten Brennelemente nicht alle zur selben Zeit ins Reaktorcore gelangen. Sollte eine nennenswerte Freisetzung von Spaltprodukten stattfinden, wird das Gasreinigungssystem diese Freisetzung registrieren und der Reaktor kann abgeschaltet werden. Die SiC-Beschichtung der Brennelemente zeigt gute Rückhalteeigenschaften bei niedrigen Temperaturen, so daß die Brennelemente problemlos ausgetauscht werden können.

Viele der genannten Einflußgrößen sind schwer abzuschätzen. Insbesondere die statistischen Variablen haben einen großen Einfluß auf die mögliche Freisetzung. Im Falle sehr guter Rückhalteeigenschaften der SiC-Beschichtung des Brennelementes ergibt sich ein weiteres Problem: Falls die Spaltprodukte nicht in das Kühlgas gelangen, erhält man keine Information über die Tatsache, daß defekte Brennelemente im Reaktorcore enthalten sind. Dies könnte zu größeren Problemen bei hypothetischen Störfällen führen, insbesondere bei Störfällen mit Korrosion. Die Lebensdauer und Belastbarkeit der SiC-Schicht ist dabei von ausschlaggebender Bedeutung. Die in dieser Arbeit vorgeführten Ergebnisse lassen für Fehlchargen einen weiten Interpretationsspielraum zu. Weitergehende Analysen scheinen notwendig, insbesondere in der Kombination mit Korrosion.

11 Zusammenfassung

Die Freisetzung von Spaltprodukten aus siliziumkarbidbeschichteten graphitischen Brennelementen wird wegen der langsamen Diffusion im Siliziumkarbid nahezu ausschließlich durch Poren und Risse in der Beschichtung verursacht. Die verhältnismäßig langsame Diffusion der Spaltprodukte im graphitischen Matrixmaterial behindert deren Transport zur Pore. Dies bewirkt eine langsamere Freisetzung als zunächst erwartet, da alle bisher verwendeten Rechenmodelle die Diffusion als eindimensionalen Prozeß angenommen haben.

Bei der Umsetzung der dreidimensionalen Diffusions- bzw. Differentialgleichung in ein numerisches Modell können auch chemische Lösungseffekte berücksichtigt werden. Die bei der Integration der Differentialgleichung anfallenden Transportterme werden dazu durch Terme ersetzt, die die treibenden Konzentrationsdifferenzen mit den Aktivitätskoeffizienten kombinieren. Für den trivialen Fall einer Diffusion ohne Phasengrenze geht dieser Ansatz automatisch in die Standardterme für Diffusion über.

Das entwickelte Rechenverfahren ist prinzipiell geometrieunabhängig. Das gewünschte Koordinatensystem kann durch eine unterschiedliche Berechnungsvorschrift für die Transportfaktoren berücksichtigt werden. Der Einbau von Randbedingungen erlaubt entweder das Fixieren von Konzentrationen in einzelnen Volumenzellen oder die Vorgabe von Quelltermen. Dies erlaubt die Kopplung von Gebieten mit unterschiedlicher Dimensionierung oder Geometrie.

Bei einer mehrdimensionalen Betrachtung des Diffusionsproblems durch Poren stellt sich heraus, daß nach einer verhältnismäßig kurzen Zeit die Spaltproduktfreisetzung linear mit dem Porenradius und der Zeit wird. Zu Beginn des Diffusionsprozesses ist die Freisetzung proportional mit der Zeit und der Porenfläche, da die Isokonzentrationschalen parallel zur Brennelementoberfläche verlaufen. Nach kurzer Zeit prägt sich dann ein nahezu kugelsymmetrisches Konzentrationsprofil um die Pore aus, so daß die Freisetzung linear mit dem Radius der Pore wird. In der Umgebung einer äußeren Kugelschale mit großer Oberfläche ist das Konzentrationsgefälle und damit auch der Spaltproduktstrom klein, während in der Umgebung der Pore das Konzentrationsgefälle sehr groß ist; da aber die Querschnittsfläche für die Diffusion hier sehr klein ist, kann nur ein begrenzter Spaltproduktstrom entweichen.

Der beschriebene Effekt erlaubt die Aufstellung eines vereinfachten Freisetzungsmodells. Es wurde an detaillierten Freisetzungsrechnungen geeicht und erlaubt eine einfache Abschätzung der Freisetzung abhängig vom betrachteten Zeitpunkt und dem Radius der Pore. Poren unterschiedlicher Radien können durch getrennte Anwendung des Modells behandelt werden. Die Gesamtfreisetzung ist dann die Summe der Einzel-freisetzungsrechnungen für alle Poren.

A

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Brennelement mit SiC-Beschichtung | 4 |
| 2 | TRISO Coated Particle | 6 |
| 3 | Definition der Koordinatensysteme | 9 |
| 4 | Bilanz der Stoffströme an einer Volumenzelle im kartesischen Koordinatensystem | 11 |
| 5 | Definition der Indizes in x-Richtung im kartesischen Koordinatensystem | 16 |
| 6 | Definition der Indizes in y- und z-Richtung im kartesischen Koordinatensystem | 19 |
| 7 | D(T) für Cs, Sr, Ag und I im UO_2 der Partikel | 29 |
| 8 | D(T) für Cs, Sr, Ag und I im $(\text{Th,U})\text{O}_2$ der Partikel | 29 |
| 9 | D(T) für Cs, Sr und Ag im LTI der Partikel | 29 |
| 10 | D(T) für Cs und Ag im SiC der Partikel | 29 |
| 11 | D(T) für Sr im SiC der Partikel | 30 |
| 12 | D(T) für Cs, Sr und Ag im HTI der Partikel | 30 |
| 13 | D(T) für Cs, Sr, Ag und I im Matrixgraphit | 30 |
| 14 | D(T) für Cs, Sr und I im Strukturgraphit | 30 |
| 15 | Indizes für die an die mittlere Zelle P angrenzenden Volumina im dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem | 38 |
| 16 | Indizierung der Volumenzellen und der Zellengrenzen im eindimensionalen kartesischen Koordinatensystem | 69 |
| 17 | Flußdiagramm für die numerische Berechnung der Konzentrationen $C_{m,j,k,n}$ in der Vorzugsrichtung U innerhalb eines Zeitschrittes Δt . | 78 |
| 18 | Diskretisierung einer Pore in der SiC-Schicht | 84 |
| 19 | Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 1 mm bis 10 mm innerhalb von 14 Tagen | 87 |
| 20 | Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von $50\text{ }\mu\text{m}$ bis $500\text{ }\mu\text{m}$ innerhalb von 14 Tagen | 87 |

| | | |
|----|--|-----|
| 21 | Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 1 mm bis 10 mm innerhalb von 3 Stunden | 88 |
| 22 | Freisetzung von Cäsium bei 1600°C für Poren mit einem Radius von 50 μm bis 10 mm innerhalb von 14 Tagen in logarithmischer Darstellung | 88 |
| 23 | Freisetzung von Cäsium aus dem Brennelement über der Zeit bei Temperaturen von 700°C bis 1600°C und für Porenradien von 100 μm und 2 mm | 89 |
| 24 | Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes von Cäsium im Brennelement bei einer Temperatur von 1600°C und einem Porenradius von 10 mm nach 7 Minuten, 56 Minuten und 4 Stunden (von links nach rechts) | 90 |
| 25 | Graphische Darstellung des Konzentrationsverlaufes von Cäsium im Brennelement bei einer Temperatur von 1600°C und einem Porenradius von 100 μm , 250 μm und 500 μm nach 14 Tagen (von links oben nach rechts unten) | 92 |
| 26 | Freisetzung von Cäsium aus dem Brennelement über dem Porenradius bei 1600°C nach 1 Sekunde, 1 Stunde, 1 Tag und 12 Tagen | 93 |
| 27 | Cäsiumfreisetzung über der Zeit bei einem Porenradius von 1000 μm für Temperaturen von 700°C bis 1900°C in logarithmischer Auftragung | 96 |
| 28 | Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von 100 μm für Temperaturen von 700°C bis 1900°C | 97 |
| 29 | Differentielle Änderung der Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von 100 μm für Temperaturen von 700°C bis 1900°C | 97 |
| 30 | Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von 2000 μm für Temperaturen von 700°C bis 1900°C | 98 |
| 31 | Differentielle Änderung der Cäsiumfreisetzung dividiert durch den Diffusionskoeffizienten über der Zeit bei einem Porenradius von 2000 μm für Temperaturen von 700°C bis 1900°C | 98 |
| 32 | Parameter R1 über der Zeit für 1600°C (oben) sowie für Poren mit einem Radius von 100 μm (mitte) und 250 μm (unten) | 101 |
| 33 | Parameter R1 über der Zeit für Poren mit einem Radius von 500 μm (oben), 1000 μm (mitte) und 2000 μm (unten) | 102 |
| 34 | Parameter R2 über der Zeit für 1600°C (oben) sowie für Poren mit einem Radius von 100 μm (mitte) und 250 μm (unten) | 103 |

| | | |
|----|--|-----|
| 35 | Parameter R2 über der Zeit für Poren mit einem Radius von 500 μm (oben), 1000 μm (mitte) und 2000 μm (unten) | 104 |
|----|--|-----|

B**Tabellenverzeichnis**

| | | |
|---|--|-----|
| 1 | Effektive Diffusionskoeffizienten für Cäsium | 27 |
| 2 | Effektive Diffusionskoeffizienten für Strontium | 27 |
| 3 | Effektive Diffusionskoeffizienten für Silber | 28 |
| 4 | Effektive Diffusionskoeffizienten für Jod | 28 |
| 5 | Effektive Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff in Kupfer | 109 |
| 6 | Vergleich der Diffusion von Spaltprodukten in Graphit mit der Diffusion von Wasserstoff in Kupfer | 110 |

C

Verzeichnis der Variablen

| Variable | Einheit | Beschreibung |
|----------------------------|---------------------------|--|
| x, y, z | $[m]$ | Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem |
| dx, dy, dz | $[m]$ | Abmessungen einer Volumenzelle dV im kartesischen Koordinatensystem |
| r, φ, z | $[m], [-], [m]$ | Koordinaten im zylindrischen Koordinatensystem |
| $dr, d\varphi, dz$ | $[m], [-], [m]$ | Abmessungen einer Volumenzelle dV im zylindrischen Koordinatensystem |
| r, φ, ϑ | $[m], [-], [-]$ | Koordinaten im polaren Koordinatensystem |
| $dr, d\varphi, d\vartheta$ | $[m], [-], [-]$ | Abmessungen einer Volumenzelle dV im polaren Koordinatensystem |
| u, w | $[m], [m]$ | Tangentialkoordinaten für φ and ϑ . |
| \dot{Q} | $[\frac{1}{s}]$ | Stoffstrom |
| \dot{Q}' | $[\frac{1}{m \cdot s}]$ | Stoffstrom bezogen auf eine Länge |
| \dot{Q}'' | $[\frac{1}{m^2 \cdot s}]$ | Stoffstrom bezogen auf eine Querschnittsfläche |
| \dot{Q}''' | $[\frac{1}{m^3 \cdot s}]$ | Stoffstrom bezogen auf ein Volumen (Quellterm) |
| C | $[\frac{1}{m^3}]$ | Konzentration |
| ΔC | $[\frac{1}{m^3}]$ | Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Orten zum selben Zeitpunkt |
| $\Delta_t C$ | $[\frac{1}{m^3}]$ | Konzentrationsänderung an einem Ort zwischen zwei Zeitpunkten |
| λ | $[\frac{1}{s}]$ | Zerfallskonstante |
| V | $[m^3]$ | Volumen |
| dV | $[m^3]$ | Differentiell kleines Kontrollvolumen |

| Variable | Einheit | Beschreibung |
|------------|---------------------------------|---|
| ΔV | $[m^3]$ | Volumen einer diskreten Volumenzelle |
| D | $\left[\frac{m^2}{s}\right]$ | Diffusionskoeffizient |
| t | $[s]$ | Zeitpunkt |
| Δt | $[s]$ | Zeitintervall |
| R | $\left[\frac{J}{mol\ K}\right]$ | Allgemeine Gaskonstante |
| R | $\left[\frac{1}{s}\right]$ | R mit Indizes (z.B. $R_{m,j,k}$) ist das Feld der rechten Seiten des Gleichungssystems |
| H | $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ | Feld der Hauptdiagonalen des Gleichungssystems |
| N | $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ | Feld der Nebendiagonalen des Gleichungssystems |
| P | $\left[\frac{1}{s}\right]$ | Feld der iterativen rechten Seiten des Gleichungssystems |
| T | $[K]$ | Temperatur |
| γ | $[-]$ | Aktivitätskoeffizient |
| ΔA | | Hilfsvariablen; die Dimensionen hängen vom Koordinatensystem ab. Diese Variablen werden je nach Kapitel unterschiedlich definiert und spielen nur für die Entwicklung der Transportfaktoren eine Rolle. |
| τ | $[-]$ | Dimensionsloser Steuerfaktor für das Rechenverfahren ($0 \iff$ implizit; $1 \iff$ explizit) |
| F | $[m]$ | Geometriefaktor |
| G | $\left[\frac{m^3}{s}\right]$ | Transportfaktor |
| p | $\left[\frac{N}{m^2}\right]$ | Druck |
| m, j, k | $[-]$ | Laufvariablen für die Indizierung von Volumenzellen in den drei Koordinatenrichtungen |

| Variable | Einheit | Beschreibung |
|-------------------------------|---------|--|
| n_x, n_y, n_z | $[-]$ | Anzahl der Volumenzellen des Rechengebietes im kartesischen Koordinatensystem |
| n_r, n_φ, n_z | $[-]$ | Anzahl der Volumenzellen des Rechengebietes im zylindrischen Koordinatensystem |
| $n_r, n_\varphi, n_\vartheta$ | $[-]$ | Anzahl der Volumenzellen des Rechengebietes im polaren Koordinatensystem |

D

Verzeichnis der Indizes

| Index | Beschreibung |
|-----------|--|
| ' | kennzeichnet eine Größe, die auf eine Länge bezogen ist |
| " | kennzeichnet eine Größe, die auf eine Querschnittsfläche bezogen ist |
| ''' | kennzeichnet eine Größe, die auf ein Volumen bezogen ist |
| \ominus | kennzeichnet einen Ort unmittelbar links von einer Grenzfläche |
| \oplus | kennzeichnet einen Ort unmittelbar rechts von einer Grenzfläche |
| P | Punkt in einem Koordinatensystem |
| P | Mittlere Volumenzelle in einem System von diskreten Volumenzellen |
| l | Linke Grenzfläche der Volumenzelle P (x-Achse) |
| ll | Linke Grenzfläche der Volumenzelle L (x-Achse) |
| r | Rechte Grenzfläche der Volumenzelle P (x-Achse) |
| rr | Rechte Grenzfläche der Volumenzelle R (x-Achse) |
| u | Untere Grenzfläche der Volumenzelle P (y-Achse, φ -Achse) |
| uu | Untere Grenzfläche der Volumenzelle U (y-Achse, φ -Achse) |
| o | Obere Grenzfläche der Volumenzelle P (y-Achse, φ -Achse) |
| oo | Obere Grenzfläche der Volumenzelle O (y-Achse, φ -Achse) |
| v | Vordere Grenzfläche der Volumenzelle P (z-Achse, ϑ -Achse) |
| vv | Vordere Grenzfläche der Volumenzelle V (z-Achse, ϑ -Achse) |
| h | Hintere Grenzfläche der Volumenzelle P (z-Achse, ϑ -Achse) |
| hh | Hintere Grenzfläche der Volumenzelle H (z-Achse, ϑ -Achse) |
| L | Linker Nachbar der Volumenzelle P (x-Achse) |
| R | Rechter Nachbar der Volumenzelle P (x-Achse) |

| Index | Beschreibung |
|-------------------------|--|
| U | Unterer Nachbar der Volumenzelle P (y-Achse, φ -Achse) |
| O | Oberer Nachbar der Volumenzelle P (y-Achse, φ -Achse) |
| V | Vorderer Nachbar der Volumenzelle P (z-Achse, ϑ -Achse) |
| H | Hinterer Nachbar der Volumenzelle P (z-Achse, ϑ -Achse) |
| x, y, z | Indizes für die Richtungen im kartesischen Koordinatensystem |
| r, φ, z | Indizes für die Richtungen im zylindrischen Koordinatensystem |
| r, φ, ϑ | Indizes für die Richtungen im polaren Koordinatensystem |
| i | Index für fortlaufende Numerierungen |
| a | Index für einen alten (letzten) Zeitpunkt |
| n | Index für einen neuen (zu berechnenden) Zeitpunkt Mit einem Index (z.B. n_x) siehe Verzeichnis der Variablen |
| m, j, k | Indexvariablen, vgl. Verzeichnis der Variablen |
| U | Ersatzindex in geometrieunabhängigen Formeln $U \iff x$ (kartesische Geometrie) $U \iff r$ (zylindrische und polare Geometrie) |
| V | Ersatzindex in geometrieunabhängigen Formeln $V \iff y$ (kartesische Geometrie) $V \iff \varphi$ (zylindrische und polare Geometrie) |
| W | Ersatzindex in geometrieunabhängigen Formeln $W \iff z$ (kartesische und zylindrische Geometrie) $W \iff \vartheta$ (polare Geometrie) |

E**Bibliographie**

- /1/ **Rudolf Berger-Rossa**, *Rückhaltung und Umverteilung von Spaltprodukten im Core und im Primärkreislauf von Hochtemperaturreaktoren bei hypothetischen Störfallereignissen*, Jül-2188, März 1988, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /2/ **J. Crank**, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford, at the Clarendon Press, 1956
- /3/ **Volker Dannert**, *Thermodynamische Mechanismen der Spaltproduktrückhaltung in kerntechnischen Anlagen am Beispiel des HTR*, Jül-2596, März 1992, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /4/ **Volker Dannert**, *Mehrphasendiffusion von Spaltprodukten im Graphit*, Jül-2277, Mai 1989, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /5/ **Lutz Kranz**, *Spaltprodukttransport im Hochtemperaturreaktor: Theorie, programmtechnische Umsetzung und Überprüfung an Experimenten*, Jül-2463, März 1991, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /6/ **Jürgen Kwasny**, *Cäsium-Sorptionsuntersuchungen an graphitischen Reaktorwerkstoffen*, Jül-2353, April 1990, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /7/ **Kurt Kugeler, Rudolf Schulten**, *Hochtemperaturreaktortechnik*, Springer Verlag, 1989, ISBN 3-540-51535-6, ISBN 0-387-51535-6
- /8/ **Hubert Ley**, *Spaltprodukttransport in Kugelbrennelementen für Hochtemperaturreaktoren im Rechenmodell SPTRAN*, Studienarbeit, Institut für Reaktortechnik, RWTH Aachen, April 1989
- /9/ **Hubert Ley**, *Simulation des Spaltprodukttransportes in Kugelbrennelementen durch Modifikation des SPTRAN-Rechenprogrammes und Verifikation durch Vergleich mit Ausheizexperimenten nach Schenck*, Diplomarbeit, Institut für Reaktortechnik, RWTH Aachen, August 1989
- /10/ **Ulrich Horst Mattke**, *Berechnung der Spaltproduktverteilung in Core und Primärkreislauf eines Hochtemperaturreaktors im Normalbetrieb*, Jül-2515, August 1991, ISSN 0366-0885, Dissertation RWTH Aachen
- /11/ **Rainer Moormann, Karl Verfondern**, *Methodik umfassender probabilistischer Sicherheitsanalysen für zukünftige HTR-Anlagenkonzepte - Ein Statusbericht - Band 3: Spaltproduktfreisetzung*, Jül-Spez-388/Bd. 3, Mai 1987, ISSN 0343-7639
- /12/ **S. V. Patankar**, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, 1980

/13/ **Werner Schenk, Dieter Pitzer, Heinz Nabielek**, *Kugelbrennelemente mit TRISO-Partikeln bei Störfalltemperaturen*, Jül-Spez-487, Januar 1989, ISSN 0343-7639

/14/ **W. R. Wampler, T. Schober, B. Lengeler**, Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich, *Precipitation and Trapping of Hydrogen in Copper*, Philosophical Magazine, 1976, Vol. 34, No. 1, 129-141

/15/ **KUGEL**, *Programm zur numerischen Berechnung des Spaltprodukttransports in Kugelbrennelementen für Hochtemperaturreaktoren*, Hubert Ley, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, KFA Jülich GmbH, 1989

/16/ **SPTRAN**, *Programm zur numerischen Berechnung der Spaltproduktumverteilung in Hochtemperaturreaktoren*, Rudolf Berger-Rossa, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik, KFA Jülich GmbH, 1988

Jül-3039
März 1995
ISSN 0944-2952